

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-75997

(P2003-75997A)

(43)公開日 平成15年3月12日(2003.3.12)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マユ-ト*(参考)
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004	5 0 1 2 H 0 2 5
C 0 8 G 69/26		C 0 8 G 69/26	4 J 0 0 1
G 0 2 B 1/04		G 0 2 B 1/04	
G 0 3 F 7/023	5 1 1	G 0 3 F 7/023	5 1 1
7/037	5 0 1	7/037	5 0 1
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 16 頁)			

(21)出願番号 特願2002-172430(P2002-172430)
(22)出願日 平成14年6月13日(2002.6.13)
(31)優先権主張番号 特願2001-189398(P2001-189398)
(32)優先日 平成13年6月22日(2001.6.22)
(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000003159
東レ株式会社
東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(72)発明者 諏訪 充史
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
式会社滋賀事業場内
(72)発明者 富川 真佐夫
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
式会社滋賀事業場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポジ型感光性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】アルカリ現像可能なポジ型の感光性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】(a)アルカリ可溶性ポリマーと、(b)フェノール性水酸基を有する化合物と、(c)エステル化したキノンジアジド化合物と、(d)アルミニウム化合物、ケイ素化合物、スズ化合物、チタン化合物、ジルコニウム化合物から選ばれる粒子径1nmから30nmの無機粒子を含有することを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

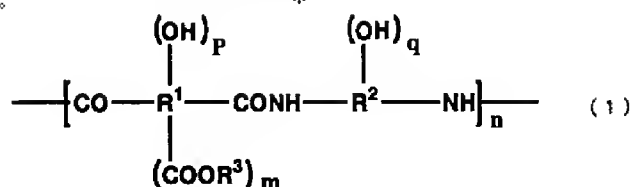
【請求項1】(a) アルカリ可溶性ポリマーと、(b) フェノール性水酸基を有する化合物と、(c) エステル化したキノンジアジド化合物と、(d) アルミニウム化合物、ケイ素化合物、スズ化合物、チタン化合物、ジルコニウム化合物から少なくとも1種選ばれる粒子径1 nmから30 nmの無機粒子を含有することを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項2】(a) 成分が、ノボラック樹脂および／またはレゾール樹脂であることを特徴とする請求項1記載のポジ型感光性樹脂組成物。

*【請求項3】(a) 成分が、フェノール性水酸基またはカルボキシル基を有するラジカル重合性モノマーの単体重合体ポリマーおよび／または該ラジカル重合性モノマーとそれ以外の他のラジカル重合性モノマーの共重合体ポリマーであることを特徴とする請求項1記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項4】(a) 成分が、一般式(1)で表される構造単位を主成分とするポリマーであることを特徴とする請求項1記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【化1】

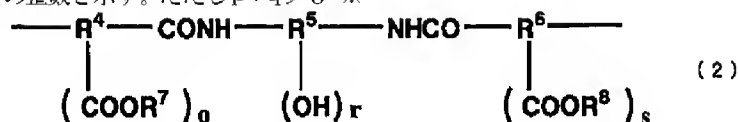


(式中R¹は少なくとも2個以上の炭素原子を有する2価から8価の有機基、R²は、少なくとも2個以上の炭素原子を有する2価から6価の有機基、R³は水素、または炭素数1から20までの有機基を示す。nは10から100000までの整数、mは0から2までの整数、p、qは0から4までの整数を示す。ただしp+q>0 ※

※である。)

【請求項5】一般式(1)のR¹(COOR³)_m(OH)_pが、一般式(2)で表されることを特徴とする請求項4記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【化2】

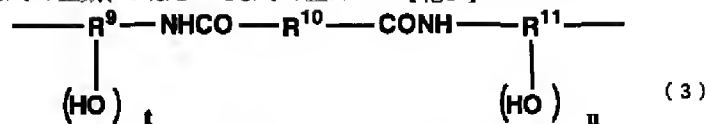


(R⁴、R⁶は炭素数2～20より選ばれる2価～4価の有機基を示し、R⁵は、炭素数3～20より選ばれる水酸基を有した3価～6価の有機基を示し、R⁷、R⁸は水素、および／または炭素数1～20までの有機基を示す。o、sは0から2までの整数、rは1～4までの整★

★数を示す。)

【請求項6】一般式(1)のR²(OH)_qが、一般式(3)で表されることを特徴とする請求項4記載のポジ型感光性樹脂組成物。

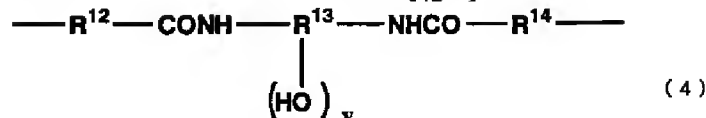
【化3】



(R⁹、R¹¹は炭素数2～20より選ばれる水酸基を有した3価～4価の有機基を示し、R¹⁰は炭素数2～30より選ばれる2価の有機基を示す。t、uは1あるいは2の整数を示す。)

☆【請求項7】一般式(1)のR²(OH)_qが、一般式(4)で表されることを特徴とする請求項4記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【化4】

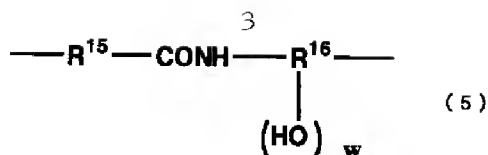


(R¹²、R¹⁴は炭素数2～20までの2価の有機基を示し、R¹³は、炭素数3～20より選ばれる水酸基を有した3価～6価の有機基を示す。vは1～4までの整数を示す。)

◆型感光性樹脂組成物。

【化5】

【請求項8】一般式(1)のR²(OH)_qが、一般式(5)で表されることを特徴とする請求項4記載のポジ◆50



(R¹⁵は炭素数2～20より選ばれる2価の有機基を示し、R¹⁶は、炭素数3～20より選ばれる水酸基を有した3価～6価の有機基を示す。wは1～4までの整数を示す。)

【請求項9】請求項1記載のポジ型感光性樹脂組成物に紫外線を照射した後、加熱して形成された耐熱性樹脂のレリーフパターン。

【請求項10】請求項1記載のポジ型感光性樹脂組成物を有する光学素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高透明性と高屈折率が要求される光学素子用の光導波路や、レンズなどに適した、紫外線で露光した部分がアルカリ水溶液に溶解するポジ型の感光性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】露光した部分がアルカリ現像により溶解するポジ型の感光性樹脂組成物としては、ポジ型のレジスト組成物や、ポジ型の感光性ポリイミド前駆体組成物、ポジ型の感光性ポリベンゾオキサゾール前駆体組成物等が既に開発されている。これらは、半導体用のシリコン酸化膜ドライエッチング工程におけるマスク用として及び、加熱あるいは適当な触媒により耐熱性樹脂とし、半導体用の表面保護膜、層間絶縁膜、有機電界発光素子用の絶縁層等に使用されている。しかしながら、光学素子用のレンズ等に適用する場合、この樹脂組成物は、膜の透明性及び屈折率に問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、特定の粒子サイズを有する無機粒子を、アルカリ可溶性ポリマーとフェノール性水酸基を有する化合物とナフトキノンジアジド化合物に添加した組成物であり、露光前はアルカリ現像液にほとんど溶解せず、露光すると容易にアルカリ現像液に溶解し、微細パターンを解像することができ、さらに光学素子に用いることができる高透明性で高屈折率を有することができたものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、

(a) アルカリ可溶性ポリマーと、(b) フェノール性水酸基を有する化合物と、(c) エステル化したキノンジアジド化合物と、(d) アルミニウム化合物、ケイ素化合物、スズ化合物、チタン化合物、ジルコニウム化合物から少なくとも1種選ばれる粒子径1nmから30nmの無機粒子を含有することを特徴とするポジ型感光性樹脂前駆体組成物。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明における(a)成分は、現像液として用いられるアルカリ水溶液に可溶性であることが必要であり、これまでに用いられてきた一般的なアルカリ可溶性ポリマーであればいずれのものでも良い。アルカリ可溶性ポリマーとしては、ノボラック樹脂、レゾール樹脂、フェノール性水酸基またはカルボキシル基を有するラジカル重合性ポリマー、ポリイミド前駆体、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール前駆体から選択されるポリマーである。これら前記ポリマーは分子中にアルカリ可溶性基を有することが望ましい。

【0006】上記アルカリ可溶性基としてはカルボキシル基、フェノール性水酸基、スルホン酸基、チオール基等が挙げられる。

【0007】本発明のノボラック樹脂およびレゾール樹脂は、種々のフェノール類の単独あるいはそれらの複数種の混合物をホルマリンなどのアルデヒド類で公知の方法で重縮合することにより得られる。

【0008】該ノボラック樹脂およびレゾール樹脂を構成するフェノール類としては、例えばフェノール、p-クレゾール、m-クレゾール、o-クレゾール、2,3-ジメチルフェノール、2,4-ジメチルフェノール、2,5-ジメチルフェノール、2,6-ジメチルフェノール、3,4-ジメチルフェノール、3,5-ジメチルフェノール、2,3,4-トリメチルフェノール、2,3,5-トリメチルフェノール、3,4,5-トリメチルフェノール、メチレンビスフェノール、メチレンビスp-クレゾール、レゾルシン、カテコール、2-メチルレゾルシン、4-メチルレゾルシン、o-クロロフェノール、m-クロロフェノール、p-クロロフェノール、2,3-ジクロロフェノール、m-メトキシフェノール、p-メトキシフェノール、p-ブトキシフェノール、o-エチルフェノール、m-エチルフェノール、p-エチルフェノール、2,3-ジエチルフェノール、2,5-ジエチルフェノール、p-イソプロピルフェノール、α-ナフトール、β-ナフトールなどが挙げられ、これらは単独で、または複数の混合物として用いることができる。

【0009】また、アルデヒド類としては、ホルマリンの他、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、クロロアセトアルデヒドなどが挙げられ、これらは単独または複数の混合物として用いることができる。

【0010】本発明のフェノール性水酸基またはカルボキシル基を有するラジカル重合性モノマーの単独重合体ポリマーおよび/または該ラジカル重合性モノマーとそれ以外の他のラジカル重合性モノマーの共重合体ポリマーとしては、ラジカル重合開始剤を用いて、公知の方法で重合することにより得られる。

【0011】フェノール性水酸基またはカルボキシル基

を有するラジカル重合性モノマーとしては、例えば、*o*-ヒドロキシスチレン、*m*-ヒドロキシスチレンおよび *p*-ヒドロキシスチレン、ならびにこれらのアルキル、アルコキシ、ハロゲン、ハロアルキル、ニトロ、シアノ、アミド、エステル、カルボキシ置換体；ビニルヒドロキノン、5-ビニルピロガロール、6-ビニルピロガロール、1-ビニルフロログリシノール等のポリヒドロキシビニルフェノール類；*o*-ビニル安息香酸、*m*-ビニル安息香酸、および *p*-ビニル安息香酸、ならびにこれらのアルキル、アルコキシ、ハロゲン、ニトロ、シアノ、アミド、エステル置換体、メタクリル酸およびアクリル酸、ならびにこれらの α -位のハロアルキル、アルコキシ、ハロゲン、ニトロ、シアノ置換体；マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、無水フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸および1,4-シクロヘキセンジカルボン酸等の二価の不飽和カルボン酸、ならびにこれらのメチル、エチル、プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*ter*-ブチル、フェニル、*o*-, *m*-, *p*-トルイルハーフエステルおよびハーフアミドを好ましいものとして挙げることができる。これらのうち、*o*-ヒドロキシスチレン、*m*-ヒドロキシスチレンおよび *p*-ヒドロキシスチレン、ならびにこれらのアルキル、アルコキシ置換体がパターンニング時の感度、解像度現像後の残膜率、耐熱変形性、耐溶剤性、下地との密着性、溶液の保存安定性等の面から好ましく用いられる。これらは1種または2種以上一緒に用いることができる。

【0012】また、上記その他のラジカル重合性モノマーとしては、例えばスチレン、およびスチレンの α -位、*o*-位、*m*-位、または *p*-位のアルキル、アルコキシ、ハロゲン、ハロアルキル、ニトロ、シアノ、アミド、エステル置換体；ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等のジオレフィン類；メタクリル酸またはアクリル酸のメチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*ter*-ブチル、ペンチル、ネオペンチル、イソアミルヘキシル、シクロヘキシル、アダマンチル、アリル、プロパギル、フェニル、ナフチル、アントラセニル、アントラキノニル、ビペロニル、サリチル、シクロヘキシル、ベンジル、フェネシル、クレシル、グリシジル、1,1,1-トリフルオロエチル、パーフルオロエチル、パーフルオロ-*n*-プロピル、パーフルオロ-*i*-プロピル、トリフェニルメチル、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル（当該技術分野の慣用名として「ジシクロペンタニル」といわれている。）、クミル、3-(*N,N*-ジメチルアミノ)プロピル、3-(*N,N*-ジメチルアミノ)エチル、フリル、フルフリルの各エステル化物、メタクリル酸またはアクリル酸のアニリド、アミド、または *N,N*-ジメチル、*N,N*-ジエチル、*N,N*-ジプロピル、*N,N*-ジイソプロピル、アントラニルアミド、ア

クリロニトリル、アクロレイン、メタクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、弗化ビニル、弗化ビニリデン、*N*-ビニルピロリドン、ビニルピリジン、酢酸ビニル、*N*-フェニルマレインイミド、*N*-(4-ヒドロキシフェニル)マレインイミド、*N*-メタクリロイルフタルイミド、*N*-アクリロイルフタルイミド等を用いることができる。これらは1種または2種以上併用することができる。これらのうち、スチレン、およびスチレンの α -位、*o*-位、*m*-位、*p*-位のアルキル、アルコキシ、ハロゲン、ハロアルキル置換体；ブタジエン、イソプレン；メタクリル酸、またはアクリル酸のメチル、エチル、*n*-プロピル、*N*-ブチル、グリシジルおよびトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イルの各エステル物が、パターンニング時の感度、解像度現像後の残膜率、耐熱変形性、耐溶剤性、下地との密着性、溶液の保存安定性等の観点から特に好適に用いられる。アルカリ可溶性樹脂としてフェノール性水酸基を有するラジカル重合性モノマーとそれ以外の他のラジカル重合性モノマーの共重合体を用いる場合、他のラジカル重合性モノマーの好ましい共重合の割合は、フェノール性水酸基を持つラジカル重合性モノマーおよび他のラジカル重合性モノマーとの合計量に対して、好ましくは30重量%以下、特に好ましくは5~20重量%である。また、アルカリ可溶性樹脂としてカルボキシル基を有するラジカル重合性モノマーとそれ以外の他のラジカル重合性モノマーの共重合体を用いる場合、他のラジカル重合性モノマーの好ましい共重合の割合は、カルボキシル基を有するラジカル重合性モノマーおよび他のラジカル重合性モノマーとの合計量に対して、好ましくは90重量%以下、特に好ましくは10~80重量%である。これらのラジカル重合性モノマーの割合がフェノール性水酸基またはカルボキシル基を有するラジカル重合性モノマーに対して前述した割合を越えるとアルカリ現像が困難となる場合がある。

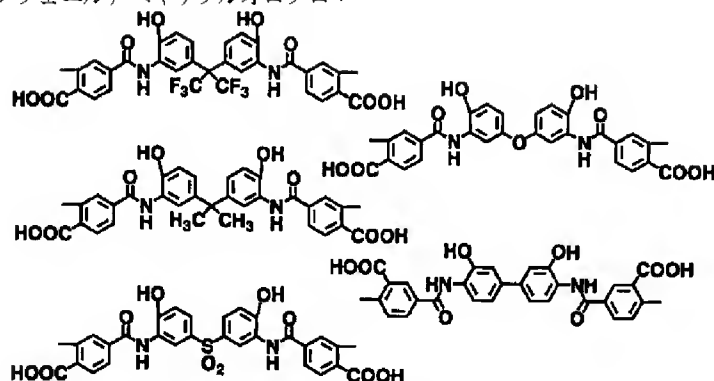
【0013】本発明の一般式(1)で表される構造単位を主成分とするポリマーとは、加熱あるいは適当な触媒により、イミド環、オキサゾール環、その他の環状構造を有するポリマーとなり得るものである。環構造となることで、耐熱性、耐溶剤性が飛躍的に向上する。

【0014】上記一般式(1)は、水酸基を有したポリアミド酸を表しており、この水酸基の存在のために、アルカリ水溶液に対する溶解性が水酸基を有さないポリアミド酸よりも良好になる。特に、水酸基の中でもフェノール性水酸基がアルカリ水溶液に対する溶解性より好ましい。また、フッ素原子を一般式(1)中に10重量%以上有することで、アルカリ水溶液で現像する際に、膜の界面に親水性が適度に出るために、界面のしみこみなどが抑えられる。しかしながら、フッ素原子含有量が20重量%を越えると、アルカリ水溶液に対する溶解性が低下すること、熱処理により環状構造にしたポリマー

の耐有機溶媒性が低下すること、発煙硝酸に対する溶解性が低下するために好ましくない。このように、フッ素原子は10重量%以上20重量%以下含まれることが好ましい。

【0015】上記一般式(1)の R^1 は酸二無水物の構成成分を表しており、この酸二無水物は芳香族環を含有し、かつ、水酸基を1個～4個有した、少なくとも2個以上の炭素原子を有する2価～8価の有機基であることが好ましく、炭素数6～30の3価または4価の有機基がさらに好ましい。

【0016】具体的には、一般式(2)に示されるような構造のものが好ましく、この場合、 R^1 、 R^6 は炭素数2～20より選ばれる2価～4価の有機基を示しているが、得られるポリマーの耐熱性より芳香族環を含んだものが好ましく、その中でも特に好ましい構造としてトリメリット酸、トリメシン酸、ナフタレントリカルボン酸残基のようなものを挙げることができる。また R^5 は炭素数3～20より選ばれる水酸基を有した3価～6価の有機基が好ましい。さらに、水酸基はアミド結合と隣り合った位置にあることが好ましい。このような例として、



【0021】また、アルカリに対する溶解性、感光性、耐熱性を損なわない範囲で、水酸基を有していないテトラカルボン酸、ジカルボン酸で変性することもできる。この例としては、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビフェニルテトラカルボン酸、ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、ジフェニルスルホンテトラカルボン酸などの芳香族テトラカルボン酸やそのカルボキシル基2個をメチル基やエチル基にしたジエステル化合物、ブタンテトラカルボン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸などの脂肪族のテトラカルボン酸やそのカルボキシル基2個をメチル基やエチル基にしたジエステル化合物、テレフタル酸、イソフタル酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、アジピン酸などの脂肪族ジカルボン酸などを挙げることができる。これらは、酸成分の50モル%以下の変性が好ましいが、さらに好ましくは※50

*パン、フッ素原子を含まない、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)プロパン、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、2,4-ジアミノフェノール、2,5-ジアミノフェノール、1,4-ジアミノ-2,5-ジヒドロキシベンゼンのアミノ基が結合したものなどを挙げることができる。

【0017】また、一般式(2)の R^7 、 R^8 は水素、および/または炭素数1～20までの有機基が良い。炭素数20より大きくなるとアルカリ現像液に対する溶解性が低下する。

【0018】一般式(2)の o 、 s は0～2の整数をあらわしており、 r は1～4までの整数を表している。 r が5以上になると、得られる耐熱性樹脂膜の特性が低下する。

【0019】一般式(1)の R^1 ($COOR^3$) $_m$ (OH) $_p$ が一般式(2)で表される化合物の中で、好ましい化合物を例示すると下記に示したような構造のものが挙げられるが、これらに限定されない。

【0020】

【化6】

※30モル%以下である。50モル%以上の変性を行うと、アルカリに対する溶解性、感光性が損なわれる恐れがある。

【0022】上記一般式(1)の R^2 は、ジアミンの構成成分を表している。この中で、 R^2 の好ましい例としては、得られるポリマーの耐熱性より芳香族を有し、かつ水酸基を有するものが好ましく、具体的な例としてはフッ素原子を有した、ビス(アミノ-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、フッ素原子を有さない、ジアミノジヒドロキシピリミジン、ジアミノジヒドロキシピリジン、ヒドロキシ-ジアミノ-ピリミジン、ジアミノフェノール、ジヒドロキシベンチジンなどの化合物や一般式(3)、(4)、(5)に示す構造のものをあげることができる。

【0023】この中で、一般式(3)内の R^9 、 R^{11} 、一般式(4)内の R^{13} 、一般式(5)内の R^{16} は、得ら

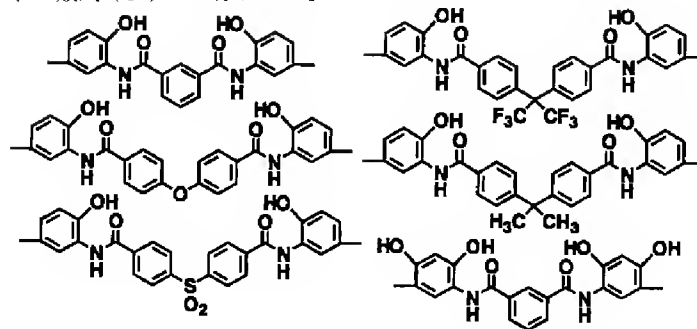
れるポリマーの耐熱性より芳香族環、水酸基を有した有機基が好ましい。一般式(3)内の R^{10} 、一般式(4)内の R^{12} 、 R^{14} 、一般式(5)内の R^{15} は、得られるポリマーの耐熱性より芳香族環を有した有機基が好ましい。また一般式(3)の m 、 u は1あるいは2の整数を示し、一般式(4)の v 、一般式(5)の w は1~4ま*

*での整数を示す。

【0024】一般式(1)の R^2 (OH) q を一般式(3)で表される具体例を下記に示す。

【0025】

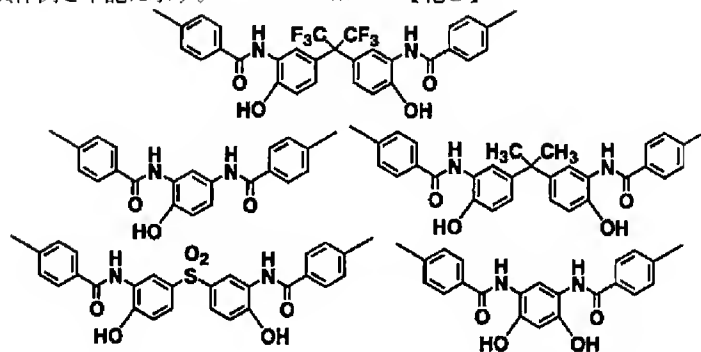
【化7】



【0026】また、一般式(1)の R^2 (OH) q を一般式(4)で表される具体例を下記に示す。

※【0027】

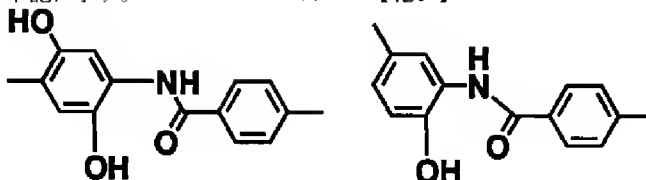
※【化8】



【0028】一般式(1)の R^2 (OH) q を一般式(5)で表される具体例を下記に示す。

30★【0029】

★【化9】



【0030】一般式(3)において、 R^9 、 R^{11} は炭素数2~20より選ばれる水酸基を有した3価~4価の有機基を示しており、得られるポリマーの耐熱性より芳香族環を有したものが好ましい。具体的にはヒドロキシフェニル基、ジヒドロキシフェニル基、ヒドロキシナフチル基、ジヒドロキシナフチル基、ヒドロキシビフェニル基、ジヒドロキシビフェニル基、ビス(ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン基、ビス(ヒドロキシフェニル)プロパン基、ビス(ヒドロキシフェニル)スルホン基、ヒドロキシジフェニルエーテル基、ジヒドロキシジフェニルエーテル基などを表す。また、ヒドロキシシクロヘキシル基、ジヒドロキシシクロヘキシル基などの脂肪族の基も使用することができる。 R^{10} は炭素数2~50

☆~30までの2価の有機基を表している。得られるポリマーの耐熱性よりは芳香族を有した2価の基がよく、このような例としてはフェニル基、ビフェニル基、ジフェニルエーテル基、ジフェニルヘキサフルオロプロパン基、ジフェニルプロパン基、ジフェニルスルホン基などをあげることができるが、これ以外にも脂肪族のシクロヘキシル基なども使用することができる。

【0031】一般式(4)において、 R^{12} 、 R^{14} は炭素数2~20までの2価の有機基を表している。得られるポリマーの耐熱性よりは芳香族を有した2価の基がよく、このような例としてはフェニル基、ビフェニル基、ジフェニルエーテル基、ジフェニルヘキサフルオロプロパン基、ジフェニルプロパン基、ジフェニルスルホン基

などをあげることができるが、これ以外にも脂肪族のシクロヘキシル基なども使用することができる。R¹³は、炭素数3〜20より選ばれる水酸基を有した3価〜6価の有機基を示しており、得られるポリマーの耐熱性より芳香族環を有したものが好ましい。具体的にはヒドロキシフェニル基、ジヒドロキシフェニル基、ヒドロキシナフチル基、ジヒドロキシナフチル基、ヒドロキシビフェニル基、ジヒドロキシビフェニル基、ビス(ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン基、ビス(ヒドロキシフェニル)プロパン基、ビス(ヒドロキシフェニル)スルホン基、ヒドロキシジフェニルエーテル基、ジヒドロキシジフェニルエーテル基などを表す。また、ヒドロキシシクロヘキシル基、ジヒドロキシシクロヘキシル基などの脂肪族の基も使用することができる。

【0032】一般式(5)においてR¹⁵は炭素数2〜20より選ばれる2価の有機基を表している。得られるポリマーの耐熱性から芳香族を有した2価の基がよく、このような例としてはフェニル基、ビフェニル基、ジフェニルエーテル基、ジフェニルヘキサフルオロプロパン基、ジフェニルプロパン基、ジフェニルスルホン基などをあげることができるが、これ以外にも脂肪族のシクロヘキシル基なども使用することができる。R¹⁶は炭素数3〜20より選ばれる水酸基を有した3価〜6価の有機基を示しており、得られるポリマーの耐熱性より芳香族環を有したものが好ましい。具体的にはヒドロキシフェニル基、ジヒドロキシフェニル基、ヒドロキシナフチル基、ジヒドロキシナフチル基、ヒドロキシビフェニル基、ジヒドロキシビフェニル基、ビス(ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン基、ビス(ヒドロキシフェニル)プロパン基、ビス(ヒドロキシフェニル)スルホン基、ヒドロキシジフェニルエーテル基、ジヒドロキシジフェニルエーテル基などを表す。また、ヒドロキシシクロヘキシル基、ジヒドロキシシクロヘキシル基などの脂肪族の基も使用することができる。

【0033】また、1〜40モル%の範囲の、他のジアミン成分を用いて変性することもできる。これらの例としては、フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルエーテル、アミノフェノキシベンゼン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ビス(トリフルオロメチル)ベンチジン、ビス(アミノフェノキシフェニル)プロパン、ビス(アミノフェノキシフェニル)スルホンあるいはこれらの芳香族環にアルキル基やハロゲン原子で置換した化合物などを挙げることができる。このような例として、フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルエーテル、アミノフェノキシベンゼン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ビス(トリフルオロメチル)ベンチジン、ビス(アミノフェノキシフェニル)プロパン、ビス(アミノフェノキシフェニル)スルホンあるいはこれらの芳香族環にアルキル基やハロゲン原子で置換した化合物など、脂肪族のシク

ロヘキシルジアミン、メチレンビスシクロヘキシルアミンなどが挙げられる。このようなジアミン成分を40モル%以上共重合すると得られるポリマーの耐熱性が低下する。

【0034】一般式(1)のR³は水素、または炭素数1〜20の有機基を表している。得られるポジ型感光性樹脂組成物溶液の安定性からは、R³は有機基が好ましいが、アルカリ水溶液の溶解性より見ると水素が好ましい。本発明においては、水素原子とアルキル基を混在させることができる。このR³の水素と有機基の量を制御することで、アルカリ水溶液に対する溶解速度が変化するので、この調整により適度な溶解速度を有したポジ型感光性樹脂組成物を得ることができる。好ましい範囲は、R³の10%〜90%が水素原子であることである。R³の炭素数が20を越えるとアルカリ水溶液に溶解しなくなる。以上よりR³は、炭素数1〜16までの炭化水素基を少なくとも1つ以上含有し、その他は水素原子であることが好ましい。

【0035】また一般式(1)のmはカルボキシル基の数を示しており、0〜2までの整数を示している。一般式(1)のnは本発明のポリマーの構造単位の繰返し数を示しており、10〜100000の範囲であることが好ましい。

【0036】ポリアミド酸と類似の耐熱性高分子前駆体としてポリヒドロキシアミドをポリアミド酸の代わりに使用することも出来る。このようなポリヒドロキシアミドの製造方法としては、ビスアミノフェノール化合物とジカルボン酸を縮合反応させることで得ることが出来る。具体的には、ジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC)のような脱水縮合剤と酸を反応させ、ここにビスアミノフェノール化合物を加える方法やピリジンなどの3級アミンを加えたビスアミノフェノール化合物の溶液にジカルボン酸ジクロリドの溶液を滴下するなどがあ

る。

【0037】ポリヒドロキシアミドを使用する場合、ポリヒドロキシアミドの溶液にナフトキノンジソスルホン酸エステルのような感光剤を加えることで、紫外線で露光した部分をアルカリ水溶液で除去できるポジ型の感光性樹脂組成物を得ることが出来る。

【0038】さらに、基板との接着性を向上させるために、耐熱性を低下させない範囲で一般式(1)のR¹、R²にシロキサン構造を有する脂肪族の基を共重合してもよい。具体的には、ジアミン成分として、ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、ビス(p-アミノフェニル)オクタメチルペンタシロキサンなどを1〜10モル%共重合したものなどがあげられる。本発明の一般式(1)で表されるポリマーは、その構造単位のみからなるものであっても良いし、他の構造単位との共重合体あるいはブレンド体であっても良い。その際、一般式(1)で表される構造単位を90モル%以上

含有していることが好ましい。共重合あるいはブレンドに用いられる構造単位の種類および量は最終加熱処理によって得られるポリイミド系ポリマの耐熱性を損なわない範囲で選択することが好ましい。

【0039】本発明の一般式(1)で表されるポリマーは、例えば、低温中でテトラカルボン酸2無水物とジアミン化合物を反応させる方法、テトラカルボン酸2無水物とアルコールとによりジエステルを得、その後アミンと縮合剤の存在下で反応させる方法、テトラカルボン酸2無水物とアルコールとによりジエステルを得、その後残りのジカルボン酸を酸クロリド化し、アミンと反応させる方法などで合成することができる。

【0040】本発明で使用される(b)のフェノール性水酸基を有する化合物としては、たとえば、Bis-Z、BisOC-Z、BisOPP-Z、BisP-CP、Bis26X-Z、BisOTBP-Z、BisOCHP-Z、BisOCR-CP、BisP-MZ、BisP-EZ、Bis26X-CP、BisP-PZ、BisP-IPZ、BisCR-IPZ、BisOCP-IPZ、BisOIPP-CP、Bis26X-IPZ、BisOTBP-CP、TekP-4HBPA(テトラキSP-DO-BPA)、TrisP-HAP、TrisP-PA、BisOFP-Z、BisRS-2P、BisPG-26X、BisRS-3P、BisOC-OCHP、BisPC-OCHP、Bis25X-OCHP、Bis26X-OCHP、BisOCHP-OC、Bis236T-OCHP、メチレントリス-FR-CR、BisRS-26X、BisRS-OCHP(以上、商品名、本州化学工業(株)製)、BIR-OC、BIP-PC、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-PCHP、BIP-BIOC-F、4PC、BIR-BIPC-F、TEP-BIP-A(以上、商品名、旭有機材工業(株)製)が挙げられる。

【0041】これらのうち、好ましいフェノール性水酸基を有する化合物としては、たとえば、Bis-Z、BisP-EZ、TekP-4HBPA、TrisP-HAP、TrisP-PA、BisOCHP-Z、BisP-MZ、BisP-PZ、BisP-IPZ、BisOCP-IPZ、BisP-CP、BisRS-2P、BisRS-3P、BisP-OCHP、メチレントリス-FR-CR、BisRS-26X、BIP-PC、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-BIPC-F等が挙げられる。これらのうち、特に好ましいフェノール性水酸基を有する化合物としては、たとえば、Bis-Z、TekP-4HBPA、TrisP-HAP、TrisP-PA、BisRS-2P、BisRS-3P、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-BIPC-Fである。このフェノール性水酸基を有する化合物を添加することで、得られる樹脂組成物は、露光前はアルカリ現像液にほとんど溶解せず、露光すると容易にア

ルカリ現像液に溶解するために、現像による膜減りが少なく、かつ短時間で現像が容易になる。

【0042】このようなフェノール性水酸基を有する化合物の添加量としては、ポリマー100重量部に対して、好ましくは1から50重量部であり、さらに好ましくは3から40重量部の範囲である。

【0043】本発明に添加される(c)のエステル化したキノンジアジド化合物としては、フェノール性水酸基を有する化合物にナフトキノンジアジドのスルホン酸がエステルで結合した化合物が好ましい。ここで用いられるフェノール性水酸基を有する化合物は、(b)のフェノール性水酸基を有する化合物と同じであっても異なってもよい。このような化合物としては、Bis-Z、BisP-EZ、TekP-4HBPA、TrisP-HAP、TrisP-PA、BisOCHP-Z、BisP-MZ、BisP-PZ、BisP-IPZ、BisOCP-IPZ、BisP-CP、BisRS-2P、BisRS-3P、BisP-OCHP、メチレントリス-FR-CR、BisRS-26X(以上商品名、本州化学工業(株)製)、BIR-OC、BIP-PC、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-PCHP、BIP-BIOC-F、4PC、BIR-BIPC-F、TEP-BIP-A(以上、商品名、旭有機材工業(株)製)、ナフトール、テトラヒドロキシベンゾフェノン、没食子酸メチルエステル、ビスフェノールA、メチレンビスフェノール、BisP-AP(商品名、本州化学工業(株)製)などの化合物に4-ナフトキノンジアジドスルホン酸あるいは5-ナフトキノンジアジドスルホン酸をエステル結合で導入したものが好ましいものとして例示することが出来るが、これ以外の化合物を使用することもできる。

【0044】また、本発明で用いるナフトキノンジアジド化合物の分子量が1000より大きくなると、その後の熱処理においてナフトキノンジアジド化合物が十分に熱分解しないために、得られる膜の耐熱性が低下する、機械特性が低下する、接着性が低下するなどの問題が生じる可能性がある。このような観点より見ると、好ましいナフトキノンジアジド化合物の分子量は300から1000である。さらに好ましくは、350から800である。このようなナフトキノンジアジド化合物の添加量としては、ポリマー100重量部に対して、好ましくは1から50重量部である。

【0045】本発明に添加される(d)成分の無機粒子としては、たとえば、アルミニウム錯体、酸化アルミニウム粒子、酸化スズ-酸化アルミニウム複合粒子、酸化ケイ素-酸化アルミニウム複合粒子、酸化ジルコニウム-酸化アルミニウム複合粒子、酸化スズ-酸化ケイ素複合粒子、酸化ジルコニウム-酸化ケイ素複合粒子等、スズ錯体、酸化スズ粒子、酸化ジルコニウム-酸化スズ複合粒子等、チタン錯体、酸化チタン粒子、酸化スズ-酸

化チタン複合粒子、酸化ケイ素-酸化チタン複合粒子、酸化ジルコニウム-酸化チタン複合粒子等、ジルコニウム錯体、酸化ジルコニウム粒子等があげられる。これらのうち、好ましくは、酸化スズ-酸化アルミニウム複合粒子、酸化ジルコニウム-酸化アルミニウム複合粒子、酸化ジルコニウム-酸化ケイ素複合粒子等、酸化スズ粒子、酸化ジルコニウム-酸化スズ複合粒子等、酸化チタン粒子、酸化スズ-酸化チタン複合粒子、酸化ケイ素-酸化チタン複合粒子、酸化ジルコニウム-酸化チタン複合粒子等、酸化ジルコニウム粒子等があげられる。特に好ましくは、酸化スズ-酸化チタン複合粒子、酸化ケイ素-酸化チタン複合粒子、酸化チタン粒子、酸化ジルコニウム-酸化スズ複合粒子、酸化ジルコニウム-酸化ケイ素複合粒子、酸化ジルコニウム粒子である。

【0046】これらの無機粒子の粒子径は、1 nmから30 nmが好ましく、特に好ましくは、1 nmから15 nmである。粒子径が、1 nmから30 nmの場合、露光により所定のパターンを解像することができ感光性を有する。一方、30 nmを越えると、露光に使用する光が粒子により乱反射し、所定のパターンを解像することができず感光性を有しない。また、これら無機粒子の添加量としては、ポリマー100重量部に対して、好ましくは50重量部から500重量部であり、特に好ましくは、60重量部から300重量部である。添加量がポリマー100重量部に対して、50重量部から500重量部である場合、屈折率と透過率（特に400 nm）共に向上することが確認される。一方、50重量部より少ないと、透明性と屈折率が共に上がらず、500重量部を越えると、透明性と屈折率は共に向上するが、パターン加工が全く困難となり感光性を有しない。

【0047】これらの無機粒子は、単体粒子としても、複合粒子としても利用できる。さらに、これらの無機粒子は、1種以上を混合して用いられることもできる。

【0048】市販されている化合物としては、酸化スズ-酸化チタン複合粒子の”オプトレイクTR-502”、”オプトレイクTR-504”、酸化ケイ素-酸化チタン複合粒子の”オプトレイクTR-503”、酸化チタン粒子の”オプトレイクTR-505”（（以上、商品名、触媒化成工業（株）製）、酸化ジルコニウム粒子（（株）高純度化学研究所製）、酸化スズ-酸化ジルコニウム複合粒子ゾル（触媒化成工業（株）製）、酸化スズ粒子（（株）高純度化学研究所製）等が挙げられる。

【0049】また、必要に応じて上記、感光性樹脂組成物と基板との塗れ性を向上させる目的で界面活性剤、乳酸エチルやプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類、エタノールなどのアルコール類、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類を混合しても良い。また、その他の無機粒子、

あるいはポリイミドの粉末などを添加することもできる。

【0050】さらにシリコンウエハなどの下地基板との接着性を高めるために、シランカップリング剤などを感光性樹脂組成物のワニスに0.5から10重量%添加したり、下地基板をこのような薬液で前処理したりすることもできる。

【0051】ワニスに添加する場合、メチルメタクリロキシジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、などのシランカップリング剤、アルミキレート剤をワニス中のポリマーに対して0.5から10重量%添加する。

【0052】基板を処理する場合、上記で述べたカップリング剤をイソプロパノール、エタノール、メタノール、水、テトラヒドロフラン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチル、アジピン酸ジエチルなどの溶媒に0.5から20重量%溶解させた溶液をスピコート、浸漬、スプレー塗布、蒸気処理などで表面処理をする。場合によっては、その後50℃から300℃までの温度をかけることで、基板と上記カップリング剤との反応を進行させる。

【0053】次に、本発明の感光性樹脂組成物を用いて樹脂パターンを形成する方法について説明する。

【0054】感光性樹脂組成物を基板上に塗布する。基板としてはシリコンウエハ、セラミックス類、ガリウムヒ素などが用いられるが、これらに限定されない。塗布方法としてはスピナを用いた回転塗布、スプレー塗布、ロールコーティングなどの方法がある。また、塗布膜厚は、塗布手法、組成物の固形分濃度、粘度などによって異なるが通常、乾燥後の膜厚が、0.1から150 μmになるように塗布される。

【0055】次に感光性樹脂組成物を塗布した基板を乾燥して、感光性樹脂組成物皮膜を得る。乾燥はオープン、ホットプレート、赤外線などを使用し、50度から150度の範囲で1分から数時間行うのが好ましい。

【0056】次に、この感光性樹脂組成物皮膜上に所望のパターンを有するマスクを通して化学線を照射し、露光する。露光に用いられる化学線としては紫外線、可視光線、電子線、X線などがあるが、本発明では水銀灯のi線（365 nm）、h線（405 nm）、g線（436 nm）を用いるのが好ましい。

【0057】感光性樹脂のパターンを形成するには、露光後、現像液を用いて露光部を除去することによって達成される。現像液としては、テトラメチルアンモニウムの水溶液、ジエタノールアミン、ジエチルアミノエタノール、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、トリエチルアミン、ジエチルアミン、メチルアミン、ジメチルアミン、酢酸ジメチルアミノエチル、ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノ

エチルメタクリレート、シクロヘキシルアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどのアルカリ性を示す化合物の水溶液が好ましい。また場合によっては、これらのアルカリ水溶液にN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン、ジメチルアクリルアミドなどの極性溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、イソブチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類などを単独あるいは数種を組み合わせたものを添加してもよい。現像後は水にてリンス処理をする。ここでもエタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類などを水に加えてリンス処理をしても良い。(a)成分が、フェノール性水酸基またはカルボキシル基を有するラジカル重合性モノマーの単独重合体ポリマー、該ラジカル重合性モノマーとそれ以外の他のラジカル重合性モノマーの共重合体ポリマー、ノボラック樹脂、レゾール樹脂の場合は、現像後に、170度から300度の温度を加えて耐熱性を向上した耐熱性樹脂皮膜に変換して使用する。一方、(a)成分が、一般式(1)で表される構造単位を主成分とするポリマーである場合、200度から500度の温度を加えて耐熱性樹脂皮膜に変換して使用する。

【0058】耐熱性樹脂皮膜に変換するにあたって、チタン化合物を含有する場合、現像後、温度を加える前に、紫外線を未露光部に100mJ/cm²から4000mJ/cm²照射し、その後温度を加えて耐熱性樹脂皮膜に変換すると、紫外線未照射に比べて、照射した耐熱性樹脂皮膜は、400nmから500nmにおける透明性が増加する。この透明性の向上は、含有酸化チタンの光触媒反応に起因している。

【0059】この加熱処理は温度を選び、段階的に昇温するか、ある温度範囲を選び連続的に昇温しながら5分から5時間実施する。一例としては、130度、200度、350度で各30分づつ熱処理する。あるいは室温より400度まで2時間かけて直線的に昇温するなどの方法が挙げられる。

【0060】本発明による感光性組成物により形成した樹脂皮膜は、光学素子用の高屈折層間膜やマイクロレンズなどの用途に用いられる。

【0061】

【実施例】以下実施例および技術をあげて本発明を説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。なお、実施例中の感光性樹脂組成物の評価は以下の方法により行った。

【0062】感光性樹脂皮膜の作製

6インチシリコンウエハ上及び6インチガラス基板上に、ポジ型感光性樹脂組成物（以下ウニスと呼ぶ）をブリーベーク後の膜厚が1.6μmとなるように塗布し、ついでホットプレート（大日本スクリーン製造（株）製SCW-636）を用いて、120℃で3分ブリーベークすることにより、感光性樹脂皮膜を得た。

【0063】膜厚の測定方法

大日本スクリーン製造（株）製ラムダエースSTM-602を使用し、屈折率1.64で感光性樹脂皮膜の膜厚の測定を行った。

【0064】露光

露光機（（株）ニコン製i線ステッパーNSR-1755-17A）に、パターンの切られたレチクルをセットし、露光量300mJ/cm²で（365nmの強度）i線露光を行った。

【0065】現像

大日本スクリーン製造（株）製SCW-636の現像装置を用い、50回転で水酸化テトラメチルアンモニウム（2.38%水溶液）を10秒間噴霧した。その後、0回転で20秒間静置し、400回転で水にてリンス処理、3000回転で10秒振り切り乾燥した。

【0066】感光性の確認

露光、現像後、5μmスクエアが開口していることの確認することにより、感光性を確認した。

【0067】耐熱性樹脂皮膜の作製

露光、現像された6インチシリコンウエハ上及び6インチガラス基板上のポジ型感光性樹脂膜を、露光機（キャノン（株）製コンタクトライナーPLA501F）を用いて、紫外線強度10mW/cm²（365nm換算）で所定の時間、紫外線全波長露光（主用波長：330nm、365nm、405nm、436nm）を行いまたは、露光せず、その後、クリーンオープン（光洋サーモシステム（株）製CLH-21CD）中の窒素雰囲気下（酸素濃度300ppm）を用いて、アルカリ可溶性ポリマーが、ラジカル重合ポリマーおよびノボラック樹脂からなる場合は、250℃で30分加熱、キュアし、その他は、170℃30分、さらに320℃で60分加熱、キュアし、耐熱性樹脂膜を得た。

【0068】膜厚の測定方法

大日本スクリーン製造（株）製ラムダエースSTM-602を使用し、屈折率1.78で耐熱性樹脂膜の膜厚の測定を行った。

【0069】透過率の算出

6インチガラス基板上に作製した1.0μmの耐熱性樹脂膜について、紫外-可視分光光度計UV-260（島津製作所（株）製）を用いて、400nmと500nmの膜透過率を測定した。

【0070】屈折率の測定

6インチシリコンウエハ上に作製した1.0μmの耐熱性樹脂膜について、プリズムカブラー（Metrico

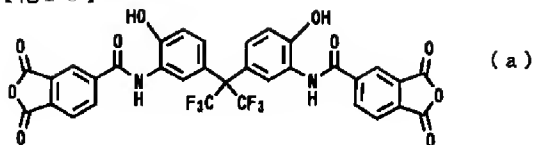
n (株) 製) を用いて、20℃での633nm (He-Neレーザー使用) における膜面に対して垂直方向の屈折率 (TM) 測定した。

【0071】合成例1 ヒドロキシル基含有酸無水物 (a) の合成

乾燥窒素気流下、2, 2-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン (BAHF) 18.3g (0.05モル) とアリルグリシジルエーテル34.2g (0.3モル) をガンマブチロラクトン100gに溶解させ、-15℃に冷却した。ここにガンマブチロラクトン50gに溶解させた無水トリメリット酸クロリド22.1g (0.11モル) を反応液の温度が0℃を越えないように滴下した。滴下終了後、0℃で4時間反応させた。この溶液をロータリーエバポレーターで濃縮して、トルエン1lに投入して酸無水物 (a) を得た。

【0072】

【化10】



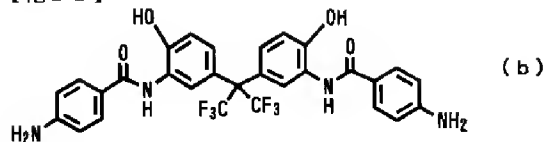
【0073】合成例2 ヒドロキシル基含有ジアミン化合物 (b) の合成

BAHF 18.3g (0.05モル) をアセトン100ml、プロピレンオキシド17.4g (0.3モル) に溶解させ、-15℃に冷却した。ここに4-ニトロベンゾイルクロリド20.4g (0.11モル) をアセトン100mlに溶解させた溶液を滴下した。滴下終了後、-15℃で4時間反応させ、その後室温に戻した。析出した白色固体をろ別し、50℃で真空乾燥した。

【0074】固体30gを300mlのスチレンオートクレープに入れ、メチルセルソルブ250mlに分散させ、5%パラジウム-炭素を2g加えた。ここに水素を風船で導入して、還元反応を室温で行った。約2時間後、風船がこれ以上しぼまないことを確認して反応を終了させた。反応終了後、ろ過して触媒であるパラジウム化合物を除き、ロータリーエバポレーターで濃縮し、ジアミン化合物 (b) を得た。得られた固体をそのまま反応に使用した。

【0075】

【化11】



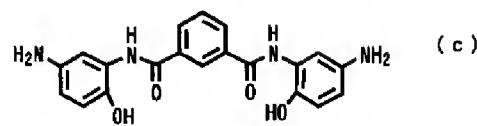
【0076】合成例3 ヒドロキシル基含有ジアミン (c) の合成

2-アミノ-4-ニトロフェノール15.4g (0.1モル) をアセトン50ml、プロピレンオキシド30g (0.34モル) に溶解させ、-15℃に冷却した。ここにイソフタル酸クロリド11.2g (0.055モル) をアセトン60mlに溶解させた溶液を徐々に滴下した。滴下終了後、-15℃で4時間反応させた。その後、室温に戻して生成している沈殿をろ過で集めた。

【0077】この沈殿をGBL200mlに溶解させて、5%パラジウム-炭素3gを加えて、激しく攪拌した。ここに水素ガスを入れた風船を取り付け、室温で水素ガスの風船がこれ以上縮まない状態になるまで攪拌を続け、さらに2時間水素ガスの風船を取り付けた状態で攪拌した。攪拌終了後、ろ過でパラジウム化合物を除き、溶液をロータリーエバポレーターで半量になるまで濃縮した。ここにエタノールを加えて、再結晶を行い、目的の化合物の結晶を得た。

【0078】

【化12】

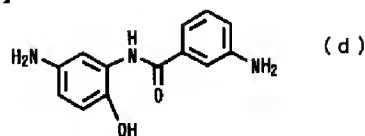


【0079】合成例4 ヒドロキシル基含有ジアミン (d) の合成

2-アミノ-4-ニトロフェノール15.4g (0.1モル) をアセトン100ml、プロピレンオキシド17.4g (0.3モル) に溶解させ、-15℃に冷却した。ここに4-ニトロベンゾイルクロリド20.4g (0.11モル) をアセトン100mlに溶解させた溶液を徐々に滴下した。滴下終了後、-15℃で4時間反応させた。その後、室温に戻して生成している沈殿をろ過で集めた。この後、合成例2と同様にして目的の化合物の結晶を得た。

【0080】

【化13】

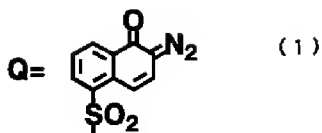
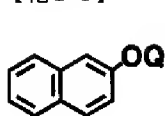


【0081】合成例5 キノンジアジド化合物 (1) の合成

乾燥窒素気流下、2-ナフトール7.21g (0.05モル) と5-ナフトキノンジアジドスルホニル酸クロリド13.43g (0.05モル) を1, 4-ジオキサン450gに溶解させ、室温にした。ここに、1, 4-ジオキサン50gと混合させたトリエチルアミン5.06gを用い、合成例5と同様にしてキノンジアジド化合物 (1) を得た。

【0082】

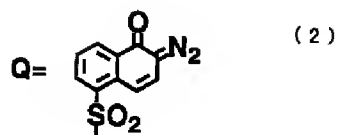
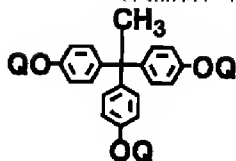
【化14】



(1)

【0083】合成例6 キノンジアジド化合物(2)の合成

乾燥窒素気流下、TrisP-HAP(商品名、本州化*10



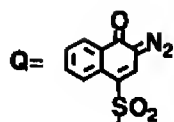
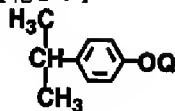
(2)

【0085】合成例7 キノンジアジド化合物(3)の合成

乾燥窒素気流下、4-イソプロピルフェノール6.81g(0.05モル)と5-ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリド13.43g(0.05モル)を1,4-ジオキサン450gに溶解させ、室温にした。ここに、1,4-ジオキサン50gと混合させたトリエチルアミン5.06gを用い、合成例5と同様にしてを用い、キノンジアジド化合物(3)を得た。

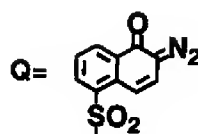
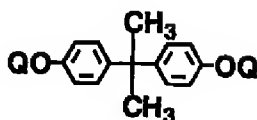
【0086】

【化16】



(3)

※



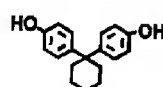
(4)

【0089】同様に、各実施例、比較例に使用したフェノール性水酸基を有する化合物を下記に示した。

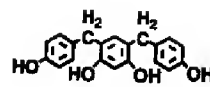
【0090】

【化18】

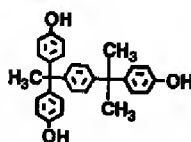
★40



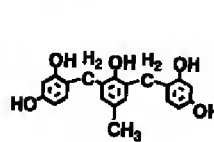
Bis-Z



BisRS-2P



TrisP-PA



BIR-PC

【0091】実施例1

乾燥窒素気流下、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル4.1g(0.0205モル)、1,3-ビス(3-

アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン1.24g (0.005モル)をN-メチル-2-ピロリドン(NMP)50gに溶解させた。ここにヒドロキシ基含有酸無水物(a)21.4g(0.03モル)をNMP14gとともに加えて、20℃で1時間反応させ、次いで50℃で4時間反応させた。その後、N,N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール7.14g(0.06モル)をNMP5gで希釈した溶液を10分かけて滴下した。滴下後、50℃で3時間撹拌した。

【0092】得られた溶液40.0gに上記に示したナフトキノンジアジド化合物(1)2g、フェノール性水酸基を有する化合物としてBis-Z(商品名、本州化学工業(株)製)1g、粒子径5nmの”オプトレイクTR-502”(商品名、触媒化成工業(株)製)26gを加えてポジ型感光性樹脂組成物のワニスAを得た。得られたワニスを用いて前記のように、シリコンウエハ上及びガラス基板上にポジ型感光性樹脂膜を作製、露光、現像、熱硬化し、ワニスの感光性、硬化膜の透過率及び屈折率について評価を行った。

【0093】実施例2

乾燥窒素気流下、合成例2で得られたジアミン(b)13.6g(0.0225モル)、末端封止剤として、4-エチルアニリン(商品名:P-APAC、富士写真フイルム(株)製)0.29g(0.0025モル)をN-メチル-2-ピロリドン(NMP)50gに溶解させた。ここにヒドロキシ基含有酸無水物(a)17.5g(0.025モル)をピリジン30gとともに加えて、60℃で6時間反応させた。反応終了後、溶液を水2lに投入して、ポリマー固体の沈殿をろ過で集めた。ポリマー固体を80℃の真空乾燥機で20時間乾燥した。

【0094】このようにして得たポリマーの固体10gを計り、上記に示したナフトキノンジアジド化合物(2)2g、フェノール性水酸基を有する化合物としてBisRS-2P(商品名、本州化学工業(株)製)2g、ビニルトリメトキシシラン1gと、粒子径5nmの”オプトレイクTR-502”(商品名、触媒化成工業(株)製)50gとをガンマブチロラクトン30gに溶解させてポジ型感光性樹脂組成物のワニスBを得た。得られたワニスを用いて前記のように、シリコンウエハ上及びガラス基板上にポジ型感光性樹脂膜を作製、露光、現像、熱硬化し、ワニスの感光性、耐熱性樹脂膜の透過率及び屈折率について評価を行った。

【0095】実施例3

乾燥窒素気流下、合成例3で得られたジアミン化合物(c)20.78g(0.055モル)、1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン1.24g(0.005モル)をNMP50gに溶解させた。ここに3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸無水物13.95g(0.045モル)

をNMP21gとともに加えて、20℃で1時間反応させ、次いで50℃で2時間反応させた。50℃で2時間撹拌後、N,N-ジメチルホルムアミドジエチルアセタール14.7g(0.1モル)をNMP5gで希釈した溶液を10分かけて滴下した。滴下後、50℃で3時間撹拌した。

【0096】得られた溶液30gに上記に示したナフトキノンジアジド化合物(3)1.6g、フェノール性水酸基を有する化合物としてTrisP-PA(商品名、本州化学工業(株)製)0.8g、粒子径10nmの”オプトレイクTR-505”(商品名、触媒化成工業(株)製)85gを溶解させてポジ型感光性樹脂組成物のワニスCを得た。得られたワニスを用いて前記のように、シリコンウエハ上及びガラス基板上にポジ型感光性樹脂膜を作製、露光、現像、熱硬化し、ワニスの感光性、耐熱性樹脂膜の透過率及び屈折率について評価を行った。

【0097】実施例4

乾燥窒素気流下、合成例4で得られたジアミン化合物(d)6.08g(0.025モル)と4,4'-ジアミノジフェニルエーテル4.21g(0.021モル)、1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン0.806g(0.00325モル)をNMP70gに溶解させた。ヒドロキシ基含有酸無水物(a)24.99g(0.035モル)、3,3',4,4'-ジフェニルテトラカルボン酸2無水物4.41g(0.015モル)を室温でNMP25gとともに加え、そのまま室温で1時間、その後50℃で2時間撹拌した。ついで、グリシジルメチルエーテル17.6g(0.2モル)をNMP10gで希釈した溶液を加え、70℃で6時間撹拌した。

【0098】このポリマー溶液40gに上記に示したナフトキノンジアジド化合物(4)2.5g、フェノール性水酸基を有する化合物としてBIR-PC(商品名、旭有機材工業(株)製)2g、粒子径8nmの”オプトレイクTR-503”(商品名、触媒化成工業(株)製)150gを溶解させてポジ型感光性樹脂組成物のワニスDを得た。得られたワニスを用いて前記のように、シリコンウエハ上及びガラス基板上にポジ型感光性樹脂膜を作製、露光、現像、熱硬化し、ワニスの感光性、耐熱性樹脂膜の透過率及び屈折率について評価を行った。

【0099】実施例5

乾燥窒素気流下、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン16.93g(0.04625モル)をN-メチル-2-ピロリドン(NMP)50g、グリシジルメチルエーテル26.4g(0.3モル)に溶解させ、溶液の温度を-15℃まで冷却した。ここにジフェニルエーテルジカルボン酸ジクロリド7.38g(0.025モル)、イソフタル酸ジクロリド5.08g(0.025モル)をガンマブチ

ロラクトン25gに溶解させた溶液を内部の温度が0℃を越えないように滴下した。滴下終了後、6時間-15℃で攪拌を続けた。

【0100】反応終了後、溶液を水3lに投入して白色の沈殿を集めた。この沈殿をろ過で集めて、水で3回洗浄した後、80℃の真空乾燥機で20時間乾燥した。

【0101】このようにして得られたポリマー粉体10gに上記にしめしたナフトキノンジアジド化合物(2) 2g、Bis-Z(商品名、本州化学工業(株)製) 1g、粒子径5nmの”オプトレイトTR-504”(商品名、触媒化成工業(株)製) 250gをNMP30gに溶解させてボジ型感光性樹脂組成物のワニスEを得た。得られたワニスをを用いて前記のように、シリコンウエハ上及びガラス基板上にボジ型感光性樹脂膜を作製、露光、現像、熱硬化し、ワニスの感光性、耐熱性樹脂膜の透過率及び屈折率について評価を行った。

【0102】実施例6

乾燥窒素気流下、合成例2で得られたジアミン(b) 13.6g(0.0225mol)、末端封止剤として、4-(3-アミノフェニル)-2-メチル-3-ブチン-2-オール(商品名:M-APACB、富士写真フイルム(株)製) 0.44g(0.0025mol)をN-メチル-2-ピロリドン(NMP) 50gに溶解させた。ここにヒドロキシ基含有酸無水物(a) 17.5g(0.025mol)をピリジン30gとともに加えて、60℃で6時間反応させた。反応終了後、溶液を水2lに投入して、ポリマー固体の沈殿をろ過で集めた。ポリマー固体を80℃の真空乾燥機で20時間乾燥した。

【0103】このようにして得たポリマーの固体10gを計り、上記に示したナフトキノンジアジド化合物(2) 2g、フェノール性水酸基を有する化合物としてBIR-PC(商品名、旭有機材工業(株)製) 2g、ビニルトリメトキシシラン1gと、粒子径5nmの”オプトレイトTR-504”(商品名、触媒化成工業(株)製) 100.0gをガンマブチロラクトン30gに溶解させてボジ型感光性樹脂組成物のワニスFを得た。得られたワニスをを用いて前記のように、シリコンウエハ上及びガラス基板上にボジ型感光性樹脂膜を作製、露光、現像、熱硬化し、ワニスの感光性、耐熱性樹脂膜の透過率及び屈折率について評価を行った。

【0104】実施例7

実施例2で得られたボジ型感光性樹脂組成物のワニスBを用いて前記のように、シリコンウエハ上及びガラス基板上に感光性ポリイミド前駆体膜を作製、露光、現像し、未露光部を照射量300mJ/cm²(365nm換算)で紫外線全波長露光を行い、その後熱硬化し、ワニスの感光性、耐熱性樹脂膜の透過率及び屈折率について評価を行った。

【0105】実施例8

実施例6で得られたボジ型感光性樹脂組成物のワニスF

を用いて前記のように、シリコンウエハ上及びガラス基板上にボジ型感光性樹脂膜を作製、露光、現像し、未露光部を照射量2000mJ/cm²(365nm換算)で紫外線全波長露光を行い、その後熱硬化し、ワニスの感光性、耐熱性樹脂膜の透過率及び屈折率について評価を行った。

【0106】実施例9

実施例2の粒子径5nmの”オプトレイトTR-502”(商品名、触媒化成工業(株)製)の添加量を50gから300gに変更し、他は実施例2と同様に行い、ボジ型感光性樹脂組成物のワニスGを得た。得られたワニスをを用いて前記のように、シリコンウエハ上及びガラス基板上にボジ型感光性樹脂膜を作製、露光、現像、熱硬化し、ワニスの感光性、耐熱性樹脂膜の透過率及び屈折率について評価を行った。

【0107】実施例10

実施例2の粒子径5nmの”オプトレイトTR-502”(商品名、触媒化成工業(株)製)の添加量を50gから10gに変更し、他は実施例2と同様に行い、ボジ型感光性樹脂組成物のワニスHを得た。得られたワニスをを用いて前記のように、シリコンウエハ上及びガラス基板上にボジ型感光性樹脂膜を作製、露光、現像、熱硬化し、ワニスの感光性、耐熱性樹脂膜の透過率及び屈折率について評価を行った。

【0108】実施例11

実施例1の粒子径5nmの”オプトレイトTR-502”(商品名、触媒化成工業(株)製)を粒子径5nmの酸化ジルコニウム粒子(株)高純度化学研究所製)に変更し、他は実施例1と同様に行い、ボジ型感光性樹脂組成物のワニスMを得た。得られたワニスをを用いて前記のように、シリコンウエハ上及びガラス基板上にボジ型感光性樹脂膜を作製、露光、現像、熱硬化し、ワニスの感光性、耐熱性樹脂膜の透過率及び屈折率について評価を行った。

【0109】実施例12

実施例3の粒子径10nmの”オプトレイトTR-505”(商品名、触媒化成工業(株)製)を粒子径25nmの酸化スズ-酸化ジルコニウム複合粒子ゾル(触媒化成工業(株)製)に変更し、他は実施例3と同様に行い、ボジ型感光性樹脂組成物のワニスNを得た。得られたワニスをを用いて前記のように、シリコンウエハ上及びガラス基板上にボジ型感光性樹脂膜を作製、露光、現像、熱硬化し、ワニスの感光性、耐熱性樹脂膜の透過率及び屈折率について評価を行った。

【0110】実施例13

実施例2の粒子径5nmの”オプトレイトTR-502”(商品名、触媒化成工業(株)製)を粒子径15nmの酸化アルミニウム-酸化チタン複合粒子ゾルに変更し、他は実施例2と同様に行い、ボジ型感光性樹脂組成物のワニスPを得た。得られたワニスをを用いて前記のよ

うに、シリコンウエハ上及びガラス基板上にポジ型感光性樹脂膜を作製、露光、現像、熱硬化し、ワニスの感光性、耐熱性樹脂膜の透過率及び屈折率について評価を行った。

【0111】実施例14

実施例5の2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン16.93gを18.3g(0.05モル)に変更し、さらに粒子径5nmの"オプトレイトTR-504"(商品名、触媒化成工業(株)製)を、粒子径10nmの酸化スズ粒子(株)高純度化学研究所製)に変更し、他は、実施例5と同様に行い、ポジ型感光性樹脂組成物のワニスQを得た。得られたワニスをを用いて前記のように、シリコンウエハ上及びガラス基板上にポジ型感光性樹脂膜を作製、露光、現像、熱硬化し、ワニスの感光性、耐熱性樹脂膜の透過率及び屈折率について評価を行った。

【0112】実施例15

乾燥窒素気流下、メタクレゾール57g(0.6モル)、パラクレゾール38g(0.4モル)、37重量%ホルムアルデヒド水溶液75.5g(ホルムアルデヒド0.93モル)、シュウ酸二水和物0.63g(0.005モル)、メチルイソブチルケトン264gを仕込んだ後、油浴中に浸し、反応液を還流させながら、4時間重縮合反応を行った。その後、油浴の温度を3時間かけて昇温し、その後に、フラスコ内の圧力を30~50mmHgまで減圧し、揮発分を除去し、溶解している、樹脂を室温まで冷却して、アルカリ可溶性のノボラック樹脂のポリマー固体85gを得た。

【0113】このようにして得たノボラック樹脂10gを計り、上記に示したナフトキノンジアジド化合物(2)2g、フェノール性水酸基を有する化合物としてBisRS-2P(商品名、本州化学工業(株)製)2g、ビニルトリメトキシシラン1gと、粒子径5nmの"オプトレイトTR-502"(商品名、触媒化成工業(株)製)50gとをガンマブチロラクトン30gに溶解させてポジ型感光性樹脂組成物のワニスRを得た。得られたワニスをを用いて前記のように、シリコンウエハ上及びガラス基板上にポジ型感光性樹脂膜を作製、露光、現像、熱硬化し、ワニスの感光性、耐熱性樹脂膜の透過率及び屈折率について評価を行った。

【0114】実施例16

乾燥窒素気流下、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)5g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート200g、パラ-ヒドロキシ- α -メチルスチレン25g、アクリル酸40g、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イルアクリレート30gを仕込み溶解させ、70℃で4時間攪拌反応させた。反応終了後、アルカリ可溶性ラジカル重合ポリマー溶液を、ヘキサソール1000gに投入して、ポリマー固体の沈殿をろ過で集めた。ポリマー固体を80℃の真空

乾燥機で20時間乾燥した。

【0115】このようにして得たポリマーの固体10gを計り、上記に示したナフトキノンジアジド化合物(1)2g、フェノール性水酸基を有する化合物としてBis-Z(商品名、本州化学工業(株)製)1g、粒子径10nmの"オプトレイトTR-505"(商品名、触媒化成工業(株)製)47gを加えてポジ型感光性樹脂組成物のワニスSを得た。得られたワニスをを用いて前記のように、シリコンウエハ上及びガラス基板上にポジ型感光性樹脂膜を作製、露光、現像、熱硬化し、ワニスの感光性、硬化膜の透過率及び屈折率について評価を行った。

【0116】比較例1

実施例1の粒子径5nmの"オプトレイトTR-502"(商品名、触媒化成工業(株)製)を用いない他は、実施例1と同様に行い、ポジ型感光性樹脂組成物のワニスIを得た。得られたワニスをを用いて前記のように、シリコンウエハ上及びガラス基板上にポジ型感光性樹脂膜を作製、露光、現像、熱硬化し、ワニスの感光性、耐熱性樹脂膜の透過率及び屈折率について評価を行った。

【0117】比較例2

実施例2の粒子径5nmの"オプトレイトTR-502"(商品名、触媒化成工業(株)製)を粒子径60nmの"オプトレイトTR-506"(商品名、触媒化成工業(株)製)に変更し、他は実施例2と同様に行い、ポジ型感光性樹脂組成物のワニスJを得た。得られたワニスをを用いて前記のように、シリコンウエハ上及びガラス基板上にポジ型感光性樹脂膜を作製、露光、現像、熱硬化し、ワニスの感光性、耐熱性樹脂膜の透過率及び屈折率について評価を行った。

【0118】比較例3

実施例3の粒子径10nmの"オプトレイトTR-505"(商品名、触媒化成工業(株)製)を粒子径35nmの"オプトレイトTR-509"(商品名、触媒化成工業(株)製)に変更し、他は実施例3と同様に行い、ポジ型感光性樹脂組成物のワニスKを得た。得られたワニスをを用いて前記のように、シリコンウエハ上及びガラス基板上にポジ型感光性樹脂膜を作製、露光、現像、熱硬化し、ワニスの感光性、耐熱性樹脂膜の透過率及び屈折率について評価を行った。

【0119】比較例4

実施例5の2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン16.93gを18.3g(0.05モル)に変更し、粒子径5nmの"オプトレイトTR-504"(商品名、触媒化成工業(株)製)を用いない他は、実施例5と同様に行い、ポジ型感光性樹脂組成物のワニスLを得た。得られたワニスをを用いて前記のように、シリコンウエハ上及びガラス基板上にポジ型感光性樹脂膜を作製、露光、現像、熱硬

化し、ワニスの感光性、耐熱性樹脂膜の透過率及び屈折率について評価を行った。

【0121】

【0120】実施例1～16、比較例1～4の評価結果*

【表1】

表 1		無機粒子			現像後の 紫外線照射量 (mJ/cm ²)	評価結果			感光性 の有無
	ワニス	無機粒子の種類	粒子径 (nm)	導入割合 (重量部)		屈折率	透過率 (%)		
						400nm	500nm		
実施例 1	A	アトマイクTR-502	5	50	未照射	1.687	50	85	有り
実施例 2	B	アトマイクTR-502	5	100	未照射	1.68	73	92	有り
実施例 3	C	アトマイクTR-505	10	200	未照射	1.75	75	92	有り
実施例 4	D	アトマイクTR-503	8	300	未照射	1.805	75	89	有り
実施例 5	E	アトマイクTR-504	5	500	未照射	1.73	80	95	有り
実施例 6	F	アトマイクTR-504	5	200	未照射	1.751	70	94	有り
実施例 7	B	アトマイクTR-502	5	100	300	1.686	80	98	有り
実施例 8	F	アトマイクTR-504	5	200	2000	1.731	88	98	有り
実施例 9	G	アトマイクTR-502	5	600	未照射	1.732	75	95	有り
実施例 10	H	アトマイクTR-502	5	20	未照射	1.682	70	89	有り
実施例 11	M	酸化ジルコニウム粒子	5	300	未照射	1.791	70	85	有り
実施例 12	N	酸化スズ-酸化ジルコニウム複合粒子	25	100	未照射	1.728	80	95	有り
実施例 13	P	酸化アルミ-酸化チタン複合粒子	15	500	1000	1.705	89	98	有り
実施例 14	Q	酸化スズ粒子	10	300	未照射	1.721	75	85	有り
実施例 15	R	アトマイクTR-502	5	100	未照射	1.68	85	95	有り
実施例 16	S	アトマイクTR-505	10	200	未照射	1.71	90	95	有り
比較例 1	I	なし	0	0	未照射	1.651	45	69	有り
比較例 2	J	アトマイクTR-506	60	100	未照射	1.652	53	75	無し
比較例 3	K	アトマイクTR-509	35	200	未照射	1.645	63	83	無し
比較例 4	L	なし	0	0	未照射	1.64	56	79	有り

【0122】

※で、透明性、屈折率の優れたポジ型の感光性樹脂組成

【発明の効果】本発明によれば、アルカリ水溶液で現像※物を得ることができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA02 AA03 AA04 AB14 AC01
AD03 BE01 CB25 CB26 CB28
CB29 CB43 CB45 CB55 CB56
CC20 FA17
4J001 DA01 DC05 DC08 DD01 DD04
DD05 DD07 DD08 EB07 EB08
EB14 EB34 EB36 EB37 EB46
EB57 EB58 EB60 EB69 EC14
EC24 EC27 EC33 EC36 EC44
EC66 EC70 EC74 EC75 FA01
FB03 FB06 FC03 JA01 JA20

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2003-075997**

(43)Date of publication of application : **12.03.2003**

(51)Int.Cl. **G03F 7/004**

C08G 69/26

G02B 1/04

G03F 7/023

G03F 7/037

(21)Application number : **2002-172430** (71)Applicant : **TORAY IND INC**

(22)Date of filing : **13.06.2002** (72)Inventor : **SUWA MITSUFUMI**
TOMIKAWA MASAO

(30)Priority

Priority number : **2001189398** Priority date : **22.06.2001** Priority country : **JP**

(54) POSITIVE PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an alkali-developable positive-type photosensitive resin composition.

SOLUTION: The positive-type photosensitive resin composition comprises (a) an alkali-soluble polymer, (b) a compound having a phenolic hydroxyl group, (c) an esterified quinonediazido compound and (d) inorganic particles of 1 to 30 nm particle diameter selected from aluminum compounds, silicon compounds, tin compounds, titanium compounds and zirconium compounds.

NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the optical waveguide for the optical elements as which high transparency and a high refractive index are required, and the photosensitive resin composition of the positive type which the portion exposed by ultraviolet rays dissolves in an alkaline aqueous solution suitable for a lens etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] As a photosensitive resin composition of the positive type which the exposed portion dissolves by alkaline development, the resist composition of a positive type, the photosensitive polyimide precursor composition of a positive type, the photosensitive polybenzoxazol precursor composition of a positive type, etc. are already developed. These consider it as heat resistant resin according to heating as an object for masks in the silicon oxide-film-dry-etching process for semiconductors, or a suitable catalyst, and are used for the surface-protection film for semiconductors, the interlayer insulation film, the insulating layer for organic electroluminescence devices, etc. However, when applying to the lens for optical elements, etc., as for this resin composition, there was a problem in membranous transparency and refractive index.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This inventions are a compound which has alkali solubility polymer and a phenolic hydroxyl group for the inorganic particle which has a specific grain size, and the constituent added to the naphthoquinonediazide compound, It can hardly dissolve in an alkali developing solution before exposure, but if it exposes, it can dissolve in an alkali developing solution easily, and a minute pattern can be resolved, and it can have a high refractive index by the high transparency which can be further used for an optical element.

[0004]

[Means for Solving the Problem] Namely, a compound in which this invention has (a) alkali solubility polymer and the (b) phenolic hydroxyl group, (c) A positive type photosensitive resin precursor composition containing an inorganic particle with a particle diameter of 1 to 30 nm chosen from an esterified quinone diazide compound, the (d) aluminium compound and a silicon compound, a tin compound, a titanium compound, and a zirconium compound at least one sort.

[0005]

[Embodiment of the Invention] The (a) ingredient in this invention may need to be fusibility to the alkaline aqueous solution used as a developing solution, and which thing may be sufficient as it as long as it is general alkali solubility polymer used so far. It is polymer chosen from the radical polymerization nature polymer which has novolak resin, resole resin, a phenolic hydroxyl group, or a carboxyl group, a polyimide precursor, polyimide, and a polybenzoxazol precursor as alkali solubility polymer. As for these aforementioned polymer, it is desirable to have an alkali solubility group in a molecule.

[0006] As the above-mentioned alkali solubility group, a carboxyl group, a phenolic hydroxyl group, a sulfonic group, a thiol group, etc. are mentioned.

[0007] Novolak resin and resole resin of this invention are obtained by [of various phenols] independent or carrying out the polycondensation of two or more sorts of those mixtures by a publicly known method by aldehyde, such as formalin.

[0008]As phenols which constitute this novolak resin and resole resin, For example, phenol, p-cresol, m-cresol, o-cresol, 2,3-dimethylphenol, 2,4-dimethylphenol, 2,5-dimethylphenol, 2,6-dimethylphenol, 3,4-dimethylphenol, 3,5-dimethylphenol, 2,3,4-trimethyl phenol, 2,3,5-trimethyl phenol, 3,4,5-trimethyl phenol, 2,4,5-trimethyl phenol, Methylenebis phenol, methylenebis p-cresol, resorcinol, Catechol, 2-methyl resorcinol, 4-methyl resorcinol, o-chlorophenol, m-chlorophenol, p-chlorophenol, 2,3-dichlorophenol, m-methoxy phenol, p-methoxy phenol, p-butoxyphenol, o-ethylphenol, m-ethylphenol, p-ethylphenol, 2,3-diethylphenol, 2,5-diethylphenol, p-isopropyl phenols, alpha-naphthol, beta-naphthol, etc. are mentioned, and these are independent or can be used as two or more mixtures.

[0009]As aldehyde, paraformaldehyde, acetaldehyde, benzaldehyde, hydroxybenzaldehyde, chloroacetaldehyde, etc. besides formalin are mentioned, and these can be used as two or more independent or mixtures.

[0010]As homopolymer polymer of the radical polymerization nature monomer which has the phenolic hydroxyl group or carboxyl group of this invention, and/or copolymer polymer of this radical polymerization nature monomer and other other radical polymerization nature monomers, It is obtained by polymerizing by a publicly known method using a radical polymerization initiator.

[0011]As a radical polymerization nature monomer which has a phenolic hydroxyl group or a carboxyl group, For example, o-hydroxystyrene, m-hydroxystyrene, and p-hydroxystyrene, And such alkyls, alkoxy ** halogen, halo alkyl, Nitro, cyano, amide, ester, a carboxy substitution product; Vinylhydroquinone, Polyhydroxy vinyl phenols; o-vinylbenzoic acid, such as 5-vinylpyrogallol, 6-vinylpyrogallol, and 1-vinylfluoroglycinol, m-vinylbenzoic acid, p-vinylbenzoic acid, and such alkyls, Alkoxy ** halogen, nitro, cyano, amide, an ester interchange object, Methacrylic acid, acrylic acid, and the halo alkyl of these alpha positions, Alkoxy ** halogen, nitro, a cyano substitution product; Maleic acid, a maleic anhydride, The unsaturated carboxylic acid of bivalence, such as fumaric acid, anhydrous fumaric acid, citraconic acid, mesaconic acid, itaconic acid, and 1,4-cyclohexene dicarboxylic acid, And these methyl, ethyl, propyl, i-propyl, n-butyl, sec-butyl, ter-butyl, phenyl, o-, m-, p-toluy l half ester and half amide can be mentioned as a desirable thing. Among these o-hydroxystyrene, m-hydroxystyrene, and p-hydroxystyrene, And such alkyls and an alkoxy substitution product are preferably used from fields, such as the sensitivity at the time of patterning, a remaining rate of membrane after resolution development, heat-resistant modification nature, solvent resistance, adhesion with a ground, and the preservation stability of a solution. these -- one sort -- or two or more sorts can be used together.

[0012]As the above and other radical polymerization nature monomers, At least the alpha position of styrene and styrene, and o- For example, the alkyl about m- or like p-, Alkoxy ** halogen, halo alkyl, nitro, cyano, amide, an ester interchange object; Butadiene, Dioléfins, such as isoprene and chloroprene; Methyl of methacrylic acid or acrylic acid, Ethyl, n-propyl, i-propyl, n-butyl, sec-butyl, ter-butyl, pentyl, neopentyl one, isoamyl hexyl, cyclohexyl, Adamanthyl, allyl, propargyl, phenyl, naphthyl, anthracenyl, Anthraquinonyl, piperonyl, the salicyl, cyclohexyl, benzyl, FENESHIRU, KURESHIRU, glycidyl, 1 and 1, 1-trifluoroethyl, Perfluoro ethyl, perfluoro n-propyl, perfluoro i-propyl, Triphenylmethyl, tricyclo [5.2.1.0^{2,6}] decane-8-yl (called "dicyclopentanil" as a trivial name of the technical field concerned.), cumyl, 3-(N,N-dimethylamino) propyl, 3-(N,N-

dimethylamino) ethyl, a furil, Each esterification material of furfuryl The anilide of methacrylic acid or acrylic acid, Amide or N,N-dimethyl, N,N-diethyl, N,N-dipropyl, N,N-diisopropyl, anthranilamide, acrylonitrile, An acrolein, a methacrylonitrile, VCM/PVC, a vinylidene chloride, Vinyl fluoride, fluoridation vinylidene, N-vinyl pyrrolidone, vinylpyridine, vinyl acetate, N phenylmaleinimide, N-(4-hydroxyphenyl) maleimide, an N-methacryloyl phthalimide, N-acryloyl phthalimide, etc. can be used. these -- one sort -- or two or more sorts can be used together. At least the alpha position of styrene and styrene, and o- among these at least m-, The alkyl like p-, alkoxy ** halogen, a halo alkylation object; Butadiene, Isoprene; Methyl of methacrylic acid or acrylic acid, ethyl, n-propyl, Each ester thing of N-butyl, glycidyl, and tricyclo [5.2.1.02,6] decane-8-yl is especially used suitably from viewpoints of the sensitivity at the time of patterning, the remaining rate of membrane after resolution development, heat-resistant modification nature, solvent resistance, adhesion with a ground, the preservation stability of a solution, etc. When the copolymer of the radical polymerization nature monomer which has a phenolic hydroxyl group, and other other radical polymerization nature monomers is used as alkalis soluble resin, The rate of desirable copolymerization of other radical polymerization nature monomers is 5 to 20 % of the weight especially preferably 30 or less % of the weight preferably to the total quantity with a radical polymerization nature monomer and other radical polymerization nature monomers with a phenolic hydroxyl group. When the copolymer of the radical polymerization nature monomer which has a carboxyl group, and other other radical polymerization nature monomers is used as alkalis soluble resin, The rate of desirable copolymerization of other radical polymerization nature monomers is 10 to 80 % of the weight especially preferably 90 or less % of the weight preferably to the total quantity with the radical polymerization nature monomer and other radical polymerization nature monomers which have a carboxyl group. Alkaline development may become difficult if the rate of these radical polymerization nature monomers exceeds the rate mentioned above to the radical polymerization nature monomer which has a phenolic hydroxyl group or a carboxyl group.

[0013]The polymer which uses as the main ingredients the structural unit expressed with the general formula (1) of this invention can turn into an imide ring, an oxazole ring, and polymer that has other cyclic structures according to heating or a suitable catalyst. By becoming a ring structure, heat resistance and solvent resistance improve by leaps and bounds.

[0014]The above-mentioned general formula (1) expresses polyamide acid with a hydroxyl group, and the solubility over an alkaline aqueous solution becomes better than the polyamide acid which does not have a hydroxyl group for the existence of this hydroxyl group. In particular, a phenolic hydroxyl group is more preferred than the solubility over an alkaline aqueous solution also in a hydroxyl group. moreover -- when developing a fluorine atom by an alkaline aqueous solution by having 10% of the weight or more in a general formula (1), in order that water repellence may appear in a membranous interface moderately, an interface sinks in -- etc. -- it is stopped. However, if fluorine atom content exceeds 20 % of the weight, it is not desirable in order for the solubility over that the solubility over an alkaline aqueous solution falls, that the organic solvent-proof nature of the polymer made into cyclic structure by heat treatment falls, and fuming nitric acid to fall. Thus, as for a fluorine atom, it is preferred to be contained 20 or

less % of the weight 10% of the weight or more.

[0015] R^1 of the above-mentioned general formula (1) expresses the structural constituent of acid dianhydride, As for this acid dianhydride, it is preferred that it is an organic group of divalent - 8 values which contain an aromatic ring and have at least two or more carbon atoms with one piece - four hydroxyl groups, and its trivalent or tetravalent organic group of the carbon numbers 6-30 is still more preferred.

[0016]Although the thing of structure as shown in a general formula (2) is specifically preferred and R^4 and R^6 show the organic group of divalent [which is chosen from the carbon numbers 2-20] - tetravalence in this case, A thing like trimellitic acid, trimesic acid, and naphthalene tricarboxylic acid residue as a structure where the thing having contained the aromatic ring is more preferred than the heat resistance of the polymer obtained, and it is especially desirable also in it can be mentioned. R^5 has a preferred organic group of trivalent [with the hydroxyl group chosen from the carbon numbers 3-20] - 6 values. As for a hydroxyl group, it is preferred that it is in the position which adjoined the amide bond. The bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane which contained the fluorine atom as such an example, Bis(3-hydroxy-4-aminophenyl)hexafluoropropane, The bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)propane which does not contain a fluorine atom, Bis(3-hydroxy-4-aminophenyl)propane, 3,3'-diamino-4,4'-dihydroxybiphenyl, What the amino group of 3,3'-diamino-4,4'-dihydroxybiphenyl, 2,4-diamino-phenol, 2,5-diaminophenol, and 1,4-diamino-2,5-dihydroxybenzene combined can be mentioned.

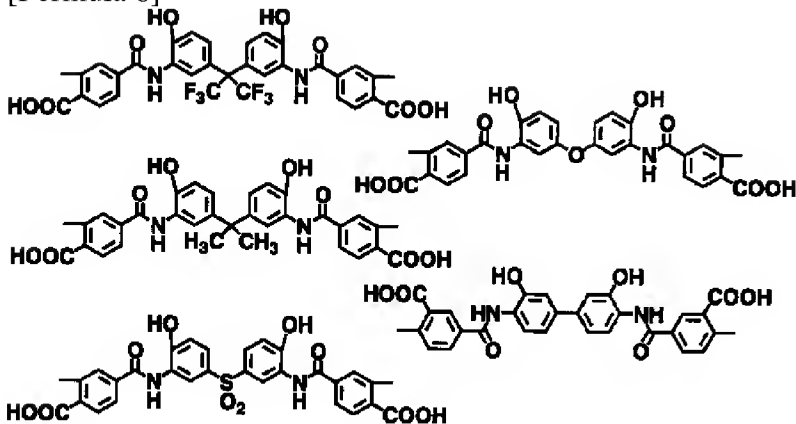
[0017] R^7 of a general formula (2) and R^8 have a good organic group to hydrogen and/or the carbon numbers 1-20. If it becomes larger than the carbon number 20, the solubility over an alkali developing solution will fall.

[0018]o of a general formula (2) and s express the integer of 0-2, and r expresses the integer to 1-4. If r becomes five or more, the characteristic of the heat-resistant-resin film obtained will fall.

[0019]If $R^1(COOR^3)_m(OH)_p$ of a general formula (1) illustrates a desirable compound in the compound expressed with a general formula (2), the thing of structure as shown below will be mentioned, but it is not limited to these.

[0020]

[Formula 6]



[0021]It can also denaturalize with the tetracarboxylic acid and dicarboxylic acid which do not have a hydroxyl group in the range which does not spoil the solubility,

sensitization performance, and heat resistance to alkali. As this example, pyromellitic acid, benzophenone tetracarboxylic acid, Biphenyl tetracarboxylic acid, diphenyl ether tetracarboxylic acid, The diester compound which made aromatic tetracarboxylic acid, such as diphenylsulfone tetracarboxylic acid, and two carboxyl groups of those the methyl group and the ethyl group, The diester compound which made the tetracarboxylic acid of aliphatic series, such as butanetetracarboxylic acid and cyclopentane tetracarboxylic acid, and its two carboxyl groups the methyl group and the ethyl group, Aliphatic dicarboxylic acid, such as aromatic dicarboxylic acid, such as terephthalic acid, isophthalic acid, diphenyl ether dicarboxylic acid, and naphthalene dicarboxylic acid, and adipic acid, etc. can be mentioned. Although these have the preferred denaturation not more than 50 mol % of an acid component, they are less than 30 mol % still more preferably. When denaturation beyond 50 mol % is performed, there is a possibility that the solubility and the photosensitivity over alkali may be spoiled.

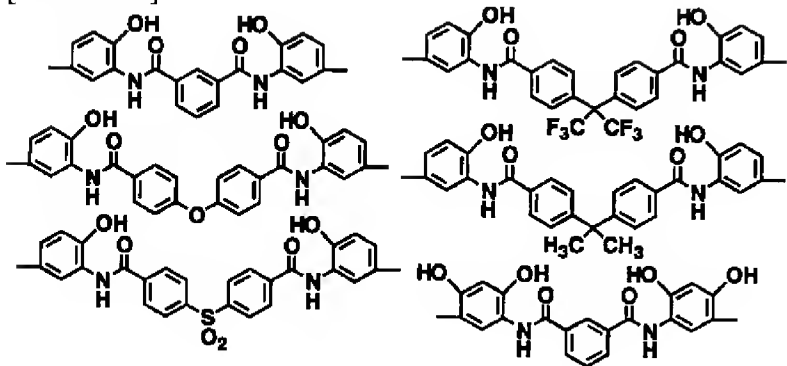
[0022] R^2 of the above-mentioned general formula (1) expresses a structural constituent of diamine. In this, it has aromatic series from the heat resistance of polymer obtained as a desirable example of R^2 . And what has a hydroxyl group was preferred and had a fluorine atom as a concrete example. Do not have bis(amino-hydroxy-phenyl)hexafluoropropane and a fluorine atom. A thing of structure shown in compounds and the general formulas (3), (4), and (5), such as diaminodihydroxypyrimidine, diaminodihydroxypyridine, hydroxy-diamino-pyrimidine, diaminophenol, and dihydroxy benz gin, can be raised.

[0023]In this, R^9 in a general formula (3), R^{11} , R^{13} in a general formula (4), and R^{16} in a general formula (5) have an organic group more preferred than the heat resistance of polymer obtained with an aromatic ring and a hydroxyl group. R^{10} in a general formula (3), R^{12} in a general formula (4), R^{14} , and R^{15} in a general formula (5) have an organic group more preferred than the heat resistance of polymer obtained with an aromatic ring. t of a general formula (3) and u show an integer of 1 or 2, and v of a general formula (4) and w of a general formula (5) show an integer to 1-4.

[0024]An example expressed with a general formula (3) in $R^2(OH)$ q of a general formula (1) is shown below.

[0025]

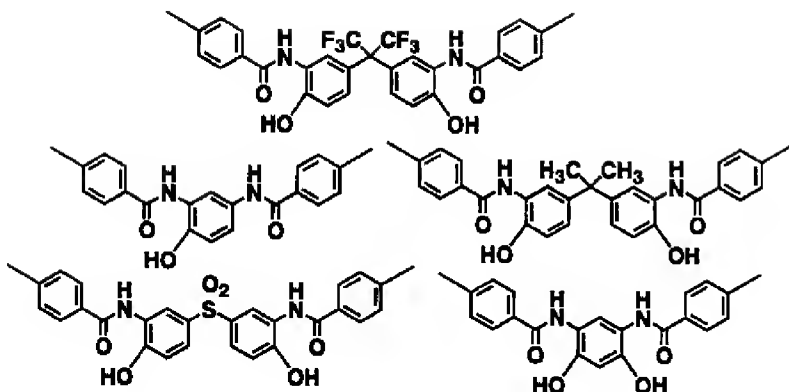
[Formula 7]



[0026]The example expressed with a general formula (4) in $R^2(OH)$ q of a general formula (1) is shown below.

[0027]

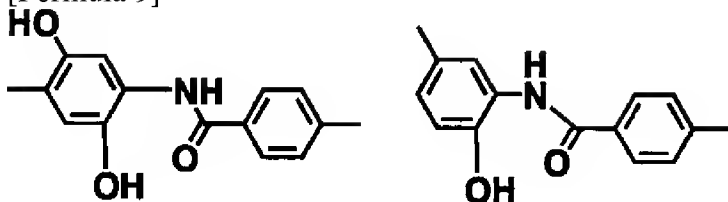
[Formula 8]



[0028]The example expressed with a general formula (5) in $R^2(OH)$ q of a general formula (1) is shown below.

[0029]

[Formula 9]



[0030]In a general formula (3), R^9 and R^{11} show the organic group of trivalent [with the hydroxyl group chosen from the carbon numbers 2-20] - tetravalence, and their thing with an aromatic ring is more preferred than the heat resistance of the polymer obtained. Specifically A hydroxyphenyl group, a dihydroxy phenyl group, a hydroxy naphthyl group, A dihydroxy naphthyl group, a hydroxybiphenyl group, a dihydroxybiphenyl group, A bis(hydroxyphenyl)hexafluoropropane group, a bis(hydroxyphenyl)propane group, a bis(hydroxyphenyl)sulfone group, a hydroxydiphenyl ether group, a dihydroxydiphenyl ether group, etc. are expressed. The basis of aliphatic series, such as a hydroxy cyclohexyl group and a dihydroxy cyclohexyl group, can also be used. R^{10} expresses the divalent organic group to the carbon numbers 2-30. Although a divalent basis with aromatic series is good and can raise a phenyl group, a biphenyl group, a diphenyl ether group, a diphenylhexafluoropropane group, a diphenylpropane group, a diphenylsulfone group, etc. as such an example rather than the heat resistance of the polymer obtained, The cyclohexyl group of aliphatic series, etc. can be used besides this.

[0031]In a general formula (4), R^{12} and R^{14} express a divalent organic group to the carbon numbers 2-20. Although a divalent basis with aromatic series is good and can raise a phenyl group, a biphenyl group, a diphenyl ether group, a diphenylhexafluoropropane group, a diphenylpropane group, a diphenylsulfone group, etc. as such an example rather than the heat resistance of polymer obtained, A cyclohexyl group of aliphatic series, etc. can be used besides this. R^{13} shows an organic group of trivalent [with a hydroxyl group chosen from the carbon numbers 3-20] - 6 values, and its thing with an aromatic ring is more preferred than the heat resistance of polymer obtained. Specifically A HIRODOKISHI phenyl group, a dihydroxy phenyl group, a hydroxy naphthyl group, A dihydroxy naphthyl group, a hydroxybiphenyl group, a dihydroxybiphenyl group, A bis(hydroxyphenyl)hexafluoropropane group, a

bis(hydroxyphenyl)propane group, a bis(hydroxyphenyl)sulfone group, a hydroxydiphenyl ether group, a dihydroxydiphenyl ether group, etc. are expressed. A basis of aliphatic series, such as a hydroxy cyclohexyl group and a dihydroxy cyclohexyl group, can also be used.

[0032]In a general formula (5), R^{15} expresses a divalent organic group chosen from the carbon numbers 2-20. Although a divalent basis with the heat resistance of polymer obtained to aromatic series is good and can raise a phenyl group, a biphenyl group, a diphenyl ether group, a diphenylhexafluoropropane group, a diphenylpropane group, a diphenylsulfone group, etc. as such an example, A cyclohexyl group of aliphatic series, etc. can be used besides this. R^{16} shows an organic group of trivalent [with a hydroxyl group chosen from the carbon numbers 3-20] - 6 values, and its thing with an aromatic ring is more preferred than the heat resistance of polymer obtained. Specifically A hydroxyphenyl group, a dihydroxy phenyl group, a hydroxy naphthyl group, A dihydroxy naphthyl group, a hydroxybiphenyl group, a dihydroxybiphenyl group, A bis(hydroxyphenyl)hexafluoropropane group, a bis(hydroxyphenyl)propane group, a bis(hydroxyphenyl)sulfone group, a hydroxydiphenyl ether group, a dihydroxydiphenyl ether group, etc. are expressed. A basis of aliphatic series, such as a hydroxy cyclohexyl group and a dihydroxy cyclohexyl group, can also be used.

[0033]It can also denaturalize using other diamine components of 1-40-mol% of the range. As these examples, a phenylenediamine, diaminodiphenyl ether, Aminophenoxy benzene, diaminodiphenylmethane, diaminodiphenyl sulfone, A compound etc. which were replaced by bis(trifluoromethyl)benzidine, bis(aminophenoxy phenyl)propane, bis(aminophenoxy phenyl)sulfones, or these aromatic rings with an alkyl group or a halogen atom can be mentioned. As such an example, a phenylenediamine, diaminodiphenyl ether, Aminophenoxy benzene, diaminodiphenylmethane, diaminodiphenyl sulfone, Bis(trifluoromethyl)benzidine, bis(aminophenoxy phenyl)propane, Cyclohexyldiamine of aliphatic series, such as a compound replaced by bis(aminophenoxy phenyl)sulfones or these aromatic rings with an alkyl group or a halogen atom, methylenebis cyclohexylamine, etc. are mentioned. such a diamine component -- more than 40 mol % -- if copolymerization is carried out, the heat resistance of polymer obtained will fall.

[0034] R^3 of a general formula (1) expresses an organic group of hydrogen or the carbon numbers 1-20. Hydrogen is preferred when it sees from the solubility of an alkaline aqueous solution, although R^3 has [stability / of a positive type photosensitive resin composition solution obtained] a preferred organic group. A hydrogen atom and an alkyl group can be made intermingled in this invention. By controlling hydrogen of this R^3 , and quantity of an organic group, since a dissolution rate to an alkaline aqueous solution changes, a positive type photosensitive resin composition with a moderate dissolution rate can be obtained by this adjustment. A desirable range is that 10% - 90% of R^3 is a hydrogen atom. If a carbon number of R^3 exceeds 20, it will not dissolve in an alkaline aqueous solution. As mentioned above, R^3 contains at least one or more hydrocarbon groups to the carbon numbers 1-16, and, as for others, it is preferred that it is a hydrogen atom.

[0035]m of a general formula (1) shows the number of carboxyl groups, and shows an integer to 0-2. n of a general formula (1) shows a repetition number of a structural unit of polymer of this invention, and it is preferred that it is the range of 10-100000.

[0036]Polyhydroxy amide can also be used instead of polyamide acid as a thermally stable polymer precursor similar to polyamide acid. As a manufacturing method of such polyhydroxy amide, a screw aminophenol compound and dicarboxylic acid can be obtained by carrying out a condensation reaction. A dehydration condensation agent and acid like dicyclohexylcarbodiimide (DCC) are made to react, and, specifically, there is that a solution of dichloride dicarboxylate is dropped at a solution of a screw aminophenol compound which added tertiary amine which adds a screw aminophenol compound here, such as a method and pyridine, etc.

[0037]When using polyhydroxy amide, a photosensitive resin composition of a positive type from which a portion exposed by ultraviolet rays is removable by an alkaline aqueous solution can be obtained by adding a sensitizing agent like naphthoquinonediazide sulfonic ester to a solution of polyhydroxy amide.

[0038]In order to raise an adhesive property with a substrate, copolymerization of the basis of aliphatic series which has siloxane structure may be carried out to R¹ of a general formula (1), and R² in the range in which heat resistance is not reduced. As a diamine component, specifically Bis(3-aminopropyl)tetramethyl disiloxane, bis(p-amino-phenyl)octamethyl pentasiloxane etc. -- 1-10-mol % -- polymer expressed with a general formula (1) of this invention to which what carried out copolymerization is raised, It may consist only of the structural unit and they may be other copolymers or blended bodies with a structural unit. a structural unit expressed with a general formula (1) in that case -- more than 90 mol % -- containing is preferred. As for a kind and quantity of a structural unit which are used for copolymerization or a blend, it is preferred to choose in the range which does not spoil the heat resistance of a polyimide system polymer obtained by the last heat-treatment.

[0039]Polymer expressed with a general formula (1) of this invention, For example, a method to which tetracarboxylic acid 2 anhydride and a diamine compound are made to react in low temperature, How to obtain diester with tetracarboxylic acid 2 anhydride and alcohol, and make it react to amine under existence of a condensing agent after that, Diester can be obtained with tetracarboxylic acid 2 anhydride and alcohol, dicarboxylic acid of the after that remainder can be acid-chloride-ized, and it can compound by a method of making it react to amine, etc.

[0040]As a compound which has a phenolic hydroxyl group of (b) used by this invention, For example, Bis-Z, BisOC-Z, BisOPP-Z, BisP-CP, Bis26 X-Z, BisOTBP-Z, BisOCHP-Z, BisOCR-CP, BisP-MZ, BisP-EZ, Bis26 X-CP, BisP-PZ, BisP-IPZ, BisCR-IPZ, BisOCP-IPZ, BisOIPP-CP, Bis26 X-IPZ, BisOTBP-CP, TekP-4HBPA (tetrakis P-DO-BPA), TrisP-HAP, TrisP-PA, BisOFFP-Z, BisRS-2P, BisPG-26X, BisRS-3P, BisOC-OCHP, BisPC-OCHP, Bis25 X-OCHP, Bis26 X-OCHP, BisOCHP-OC, Bis236 T-OCHP, methylenetris-FR-CR, BisRS-26X, BisRS-OCHP (above, a trade name, the Honshu Chemical Industry Co., Ltd. make), BIR-OC, BIP-PC, BIR-PC, BIR-PTBP, BIR-PCHP, BIP-BIOC-F, 4PC, BIR-BIPC-F, and TEP-BIP-A (the above -- a trade name.) The Asahi Yukizai Kogyo Co., Ltd. make is mentioned.

[0041]As a compound which has a desirable phenolic hydroxyl group among these, For example, Bis-Z, BisP-EZ, TekP-4HBPA, TrisP-HAP, TrisP-PA, BisOCHP-Z, BisP-MZ, BisP-PZ, BisP-IPZ, BisOCP-IPZ, BisP-CP, BisRS-2P, BisRS-3P, BisP-OCHP, methylenetris-FR-CR, BisRS-26X, BIP-PC, BIR-PC, BIR-PTBP, BIR-BIPC-F, etc. are mentioned. As a compound which has a desirable phenolic hydroxyl group among these

especially, they are Bis-Z, TekP-4HBPA, TrisP-HAP, TrisP-PA, BisRS-2P, BisRS-3P, BIR-PC, BIR-PTBP, and BIR-BIPC-F, for example. A resin composition obtained by adding a compound which has this phenolic hydroxyl group hardly dissolves in an alkali developing solution before exposure, but if it exposes, in order to dissolve in an alkali developing solution easily, there is little film decrease by development, and development becomes easy for a short time.

[0042]As an addition of a compound which has such a phenolic hydroxyl group, it is 1 to 50 weight sections preferably to polymer 100 weight section, and is the range of 3 to 40 weight sections still more preferably.

[0043]A compound which sulfonic acid of naphthoquinonediazide combined with a compound which has a phenolic hydroxyl group with ester as a quinone diazide compound which (c) added by this invention esterified is preferred. A compound which has a phenolic hydroxyl group used here may be the same as a compound which has a phenolic hydroxyl group of (b), or may differ. As such a compound, Bis-Z, BisP-EZ, TekP-4HBPA, TrisP-HAP, TrisP-PA, BisOCHP-Z, BisP-MZ, BisP-PZ, BisP-IPZ, BisOCP-IPZ, BisP-CP, BisRS-2P, BisRS-3P, BisP-OCHP, methylenetris-FR-CR, BisRS-26X (above a trade name, the Honshu Chemical Industry Co., Ltd. make), BIR-OC, BIP-PC, BIR-PC, BIR-PTBP, BIR-PCHP, BIP-BIOC-F, 4PC, BIR-BIPC-F, TEP-BIP-A (above) A trade name, the Asahi Yukizai Kogyo Co., Ltd. make, naphthol, tetrahydroxybenzophenone, Gallic acid methyl ester, bisphenol A, methylenebis phenol, Although it can illustrate as what has a desirable thing which introduced 4-naphthoquinonediazide sulfonic acid or 5-naphthoquinonediazide sulfonic acid into compounds, such as BisP-AP (a trade name, the Honshu Chemical Industry Co., Ltd. make), by an ester bond, compounds other than this can also be used.

[0044]If a molecular weight of a naphthoquinonediazide compound used by this invention becomes larger than 1000, in order that a naphthoquinonediazide compound may not fully carry out a pyrolysis in subsequent heat treatment, A problem of that a mechanical characteristic falls, an adhesive property falling that the heat resistance of a film obtained falls may arise. When it sees from such a viewpoint, a molecular weight of a desirable naphthoquinonediazide compound is 300 to 1000. It is 350 to 800 still more preferably. As an addition of such a naphthoquinonediazide compound, they are 1 to 50 weight sections preferably to polymer 100 weight section.

[0045]As an inorganic particle of the (d) ingredient added by this invention, For example, an aluminium complex, aluminum oxide particles, an oxidation tin oxidation aluminum composite particle, A silicon oxide-aluminum oxide composite particle, a zirconium oxide aluminum oxide composite particle, An oxidation tin oxidation silicon composite particle, a zirconium oxide silicon oxide composite particle, etc., A zirconium complex, zirconium oxide particles, etc., such as a titanium complex and titanium oxide particles, such as a tin complex, tin-oxide particles, and a zirconium oxide tin-oxide composite particle, an oxidation tin oxidation titanium composite particle, a silicon oxide-titanium oxide composite particle, and a zirconium oxide titanium oxide composite particle, are raised. Preferably among these An oxidation tin oxidation aluminum composite particle, A zirconium oxide aluminum oxide composite particle, a zirconium oxide silicon oxide composite particle, etc., Zirconium oxide particles, such as titanium oxide particles, such as tin-oxide particles and a zirconium oxide tin-oxide composite particle, an oxidation tin oxidation titanium composite particle, a silicon oxide-titanium oxide composite particle,

and a zirconium oxide titanium oxide composite particle, etc. are raised. They are an oxidation tin oxidation titanium composite particle, a silicon oxide-titanium oxide composite particle, a titanium oxide particle, a zirconium oxide tin-oxide composite particle, a zirconium oxide silicon oxide composite particle, and zirconium oxide particles especially preferably.

[0046] 1 to 30 nm is desirable especially preferred, and particle diameter of these inorganic particles is 1 nm to 15 nm. In the case of 1 to 30 nm, particle diameter can resolve a predetermined pattern by exposure, and has photosensitivity. On the other hand, if 30 nm is exceeded, light used for exposure cannot carry out scattered reflection by particles, cannot resolve a predetermined pattern, and does not have photosensitivity. As an addition of these inorganic particles, it is 500 weight sections from 50 weight sections preferably to polymer 100 weight section, and they are 300 weight sections from 60 weight sections especially preferably. a case where additions are 500 weight sections from 50 weight sections to polymer 100 weight section -- a refractive index and transmissivity (especially 400 nm) -- acting as both Kougami is checked. On the other hand, if less than 50 weight sections, neither transparency nor a refractive index will increase, but if 500 weight sections are exceeded, both transparency and a refractive index will improve, but pattern processing becomes completely difficult and it does not have photosensitivity.

[0047] These inorganic particles can be used also as a composite particle also as a free particle. These inorganic particles mix one or more sorts, and can also be used.

[0048] As a compound marketed, "OPUTO rake TR-502" of an oxidation tin oxidation titanium composite particle, "OPUTO rake TR-504", "OPUTO rake TR-503" of a silicon oxide-titanium oxide composite particle, "OPUTO rake TR-505" (the above -- a trade name.) of a titanium oxide particle Made in Catalyst Chemical Industry, zirconium oxide particles (Made by Kojundo Chemical Laboratory), oxidation tin oxidation zirconium composite particle sol (made in Catalyst Chemical Industry), tin-oxide particles (Made by Kojundo Chemical Laboratory), etc. are mentioned.

[0049] For the purpose of the above, a photosensitive resin composition, and a substrate of being smeared and raising a sex, if needed A surface-active agent, Ether, such as ketone, such as alcohols, such as ester species, such as ethyl lactate and propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, and ethanol, cyclohexanone, and methyl isobutyl ketone, a tetrahydrofuran, and dioxane, may be mixed. Other inorganic particles or powder of polyimide can also be added.

[0050] In order to improve an adhesive property with substratum substrates, such as a silicon wafer, furthermore, a silane coupling agent etc. can be added 10% of the weight from 0.5 on a varnish of a photosensitive resin composition, or a substratum substrate can also be pretreated with such a drug solution.

[0051] When adding on a varnish, silane coupling agents, such as methyl meta-KURIROKISHI dimethoxysilane and 3-aminopropyl trimethoxysilane, and an aluminum chelating agent are added from 0.5 10% of the weight to polymer in a varnish.

[0052] When processing a substrate, a coupling agent described above Isopropanol, Ethanol, methanol, water, a tetrahydrofuran, propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, A surface treatment is carried out for a solution in which solvents, such as propylene glycol monomethyl ether, ethyl lactate, and diethyl adipate, were dissolved 20% of the weight from 0.5 by a spin coat, immersion, spray coating, steam treatment, etc. It is

applying temperature from 50 °C to 300 °C after that depending on the case, and a reaction of a substrate and the above-mentioned coupling agent is advanced.

[0053]Next, how to form a resin pattern using a photosensitive resin composition of this invention is explained.

[0054]A photosensitive resin composition is applied on a substrate. Although a silicon wafer, ceramics, gallium arsenide, etc. are used as a substrate, it is not limited to these. There are methods using a spinner as a coating method, such as spin coating, spray coating, and roll coating. Although it changes with the spreading technique, solids concentration of a constituent, viscosity, etc., coating film thickness is usually applied so that thickness after desiccation may be set to 0.1 to 150 micrometers.

[0055]Next, a substrate which applied a photosensitive resin composition is dried and a photosensitive resin composition coat is obtained. As for desiccation, it is preferred to use oven, a hot plate, infrared rays, etc. and to carry out from 1 minute in 50 to 150 degrees for several hours.

[0056]Next, chemical rays are irradiated with and exposed through a mask which has a desired pattern on this photosensitive resin composition coat. Although there are ultraviolet rays, visible light, an electron beam, X-rays, etc. as chemical rays used for exposure, it is preferred to use i line (365 nm) of a mercury-vapor lamp, h line (405 nm), and g line (436 nm) in this invention.

[0057]In order to form a pattern of a photopolymer, it is attained by removing an exposure part using a developing solution after exposure. As a developing solution, solution of tetramethylammonium, diethanolamine, Diethylamino ethanol, sodium hydroxide, a potassium hydrate, sodium carbonate, Potassium carbonate, triethylamine, diethylamine, methylamine, Solution of a compound in which alkalinity, such as dimethylamine, acetic acid dimethylaminoethyl, dimethylamino ethanol, dimethylaminoethyl methacrylate, cyclohexylamine, ethylenediamine, and hexamethylenediamine, is shown is preferred. Depending on the case, to these alkaline aqueous solutions, N-methyl-2-pyrrolidone, N,N-dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide, dimethyl sulfoxide, Polar solvents, such as gamma-BUCHIRORA kuron and dimethylacrylamide, methanol, Ester species, such as alcohols, such as ethanol and isopropanol, ethyl lactate, and propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, What was independent or combined several sorts may be added for ketone, such as cyclopentanone, cyclohexanone, isobutyl ketone, and methyl isobutyl ketone. After development carries out rinsing treatment with water. Ester species, such as alcohols, such as ethanol and isopropyl alcohol, ethyl lactate, and propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, etc. may be added to water also here, and rinsing treatment may be carried out. (a) Homopolymer polymer of a radical polymerization nature monomer in which an ingredient has a phenolic hydroxyl group or a carboxyl group, After development, in the case of copolymer polymer of this radical polymerization nature monomer and other other radical polymerization nature monomers, novolak resin, and resole resin, temperature of 170 to 300 degrees is applied, and it changes and uses heat resistance for a heat-resistant-resin coat which improved. On the other hand, when the (a) ingredient is polymer which uses as the main ingredients a structural unit expressed with a general formula (1), temperature of 200 to 500 degrees is applied and it is used, changing into a heat-resistant-resin coat.

[0058]When a titanium compound is contained in changing into a heat-resistant-resin

coat, After development, if the 4000 mJ/cm^2 exposure of ultraviolet rays is done from 100 mJ/cm^2 at an unexposed part, temperature is applied after that and it changes into a heat-resistant-resin coat before applying temperature, compared with ultraviolet-rays unglaring, transparency at 400 nm to 500 nm will increase a heat-resistant-resin coat with which it irradiated. Improvement in this transparency originates in a photocatalysis of content titanium oxide.

[0059]This heat-treatment is carried out from 5 minutes for 5 hours, choosing temperature, carrying out temperature up gradually, or choosing a certain temperature requirement, and carrying out temperature up continuously. as an example, it heat-treats every [each / 30] at 130 degrees, 200 degrees, and 350 degrees. Or methods, such as carrying out temperature up from a room temperature linearly over 2 hours to 400 degrees, are mentioned.

[0060]Resin membrane formed with a photosensitive composition by this invention is used for a use of high refraction layer mesenteriolum for optical elements, a micro lens, etc.

[0061]

[Example]This invention is not limited by these examples, although an example and art are raised below and this invention is explained. Evaluation of the photosensitive resin composition in an example was performed by the following methods.

[0062]On 6 inches of production silicon wafer of a photopolymer coat, and a 6-inch glass substrate, The photopolymer coat was obtained by applying so that the thickness after prebaking a positive type photosensitive resin composition (it is called a varnish below) may be set to 1.6 micrometers, and subsequently prebaking at 120°C for 3 minutes using a hot plate (SCW-636 by Dainippon Screen Mfg. Co., Ltd.).

[0063]Measuring method Dainippon Screen Mfg. Co., Ltd. make lambda ace STM-602 of thickness was used, and the thickness of sensitization resin membrane was measured with the refractive index 1.64.

[0064]The reticle with which the pattern was cut was set to the exposure exposure machine (NIKON CORP. make i line stepper NSR-1755-i7A), and i (intensity of 365 nm) line exposure was performed by light exposure 300 mJ/cm^2 .

[0065]The 2.38% solution of tetramethylammonium hydroxide was sprayed for 10 seconds by 50 rotations using the developer of SCW-636 by development Dainippon Screen Mfg. Co., Ltd. Then, it settled for 20 seconds by zero rotation, and it carried out by rinsing treatment by 400 rotations, and for the first time in end desiccation was carried out for 10 seconds by 3000 rotations with water.

[0066]After photosensitive check exposure and development, when that a 5-micrometer square is carrying out the opening checked, photosensitivity was checked.

[0067]The positive type photosensitive resin film on the 6-inch silicon wafer which the heat-resistant-resin coat was production-exposed and was developed, and a 6-inch glass substrate, An exposure machine (contact aligner PLA501 made from Canon F) is used, by ultraviolet-ray-intensity 10 mW/cm^2 (365-nm conversion) by performing predetermined time and ultraviolet-rays full wave length exposure (main -- business -- wavelength -- : -- 330 nm, 365 nm, 405 nm, and 436 nm). Or do not expose but the bottom of the nitrogen atmosphere in clean oven (product CLH[made from Mitsuhiro Thermostat System]-21CD) (oxygen density of 300 ppm) is used after that, When alkali solubility polymer consisted of radical polymerization polymer and novolak resin, the cure was heated and

carried out at 250 °C for 30 minutes, and at 320 °C more, it heated, and others carried out the cure for 60 minutes, and obtained the heat-resistant-resin film for 170 °C 30 minutes. [0068]Measuring method Dainippon Screen Mfg. Co., Ltd. make lambda ace STM-602 of thickness was used, and the thickness of the heat-resistant-resin film was measured with the refractive index 1.78.

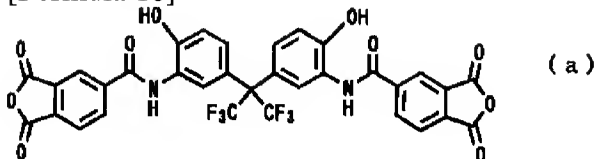
[0069]About the 1.0-micrometer heat-resistant-resin film produced on 6 inches of calculation glass substrate of transmissivity, the film transmissivity of 400 nm and 500 nm was measured using ultraviolet-visible spectrophotometer UV-260 (made by Shimadzu Corp.).

[0070]About the 1.0-micrometer heat-resistant-resin film produced on 6 inches of measurement silicon wafer of a refractive index, vertical refractive-index (TM) measurement was carried out to the film surface at 633 nm (helium-Ne laser use) in 20 °C using the prism coupler (product made from Metricon).

[0071]Under the synthetic dry nitrogen air current of a synthetic example 1 hydroxyl content acid anhydride (a), 18.3 g (0.05 mol) of 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane (BAHF) and the allyl glycidyl ether 34.2g (0.3 mol) were dissolved in 100 g of gamma butyrolactones, and it cooled at -15 °C. 22.1 g (0.11 mol) of trimellitic anhydride chloride which 50 g of gamma butyrolactones were made to dissolve here was dropped so that the temperature of reaction mixture might not exceed 0 °C. It was made to react at 0 °C after the end of dropping for 4 hours. This solution was condensed by the rotating evaporator, it supplied to 1 l. of toluene, and the acid anhydride (a) was obtained.

[0072]

[Formula 10]

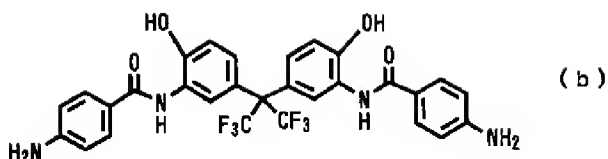


[0073]Synthetic BAHF18.3g (0.05 mol) of the synthetic example 2 hydroxyl content diamine compound (b) was dissolved in 100 ml of acetone, and 17.4 g (0.3 mol) of propylene oxide, and it cooled at -15 °C. The solution in which 100 ml of acetone was made to dissolve 20.4 g (0.11 mol) of 4-nitrobenzoyl chloride was dropped here. It was made to react at -15 °C after the end of dropping for 4 hours, and returned to the room temperature after that. The °C exception carried out the depositing white solid, and vacuum drying was carried out at 50 °C.

[0074]The solid 30g was put into 300 ml of stainless steel autoclave, 250 ml of methyl Cellosolve was distributed, and 2g of palladium carbon was added 5%. Hydrogen was introduced here in the balloon and the reduction reaction was performed at the room temperature. In about 2 hours, it checked not fading as for a balloon any more, and the reaction was terminated. After ending reaction, it filtered, and except for the palladium compound which is a catalyst, it condensed by the rotating evaporator and the diamine compound (b) was obtained. The obtained solid was used for the reaction as it was.

[0075]

[Formula 11]

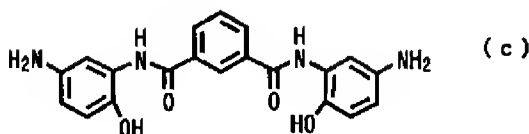


[0076]The synthetic 2-amino-4-nitrophenol 15.4g (0.1 mol) of synthetic example 3 hydroxyl content diamine (c) was dissolved in 50 ml of acetone, and 30 g (0.34 mol) of propylene oxide, and it cooled at -15 **. The solution in which 60 ml of acetone was made to dissolve 11.2 g (0.055 mol) of isophthal acid chlorides was dropped here gradually. It was made to react at -15 ** after the end of dropping for 4 hours. Then, the precipitate currently returned and generated to the room temperature was collected by filtration.

[0077]This precipitate was dissolved in GBL200ml, the palladium carbon 3g was added 5%, and it stirred violently. The balloon which put in hydrogen gas here was attached, stirring was continued until it changed into the state where the balloon of hydrogen gas is not shrunken by a room temperature any more, and where the balloon of hydrogen gas is attached for further 2 hours, it stirred. It condensed after the end of stirring until it became a moiety by the rotating evaporator about the solution except for the palladium compound by filtration. Ethanol was added here, recrystallization was performed and the crystal of the target compound was obtained.

[0078]

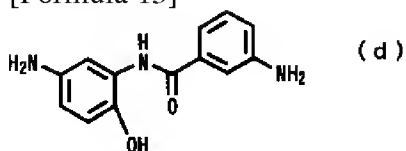
[Formula 12]



[0079]The synthetic 2-amino-4-nitrophenol 15.4g (0.1 mol) of synthetic example 4 hydroxyl content diamine (d) was dissolved in 100 ml of acetone, and 17.4 g (0.3 mol) of propylene oxide, and it cooled at -15 **. The solution in which 100 ml of acetone was made to dissolve 20.4 g (0.11 mol) of 4-nitrobenzoyl chloride was dropped here gradually. It was made to react at -15 ** after the end of dropping for 4 hours. Then, the precipitate currently returned and generated to the room temperature was collected by filtration. Then, the crystal of the target compound was obtained like the synthetic example 2.

[0080]

[Formula 13]

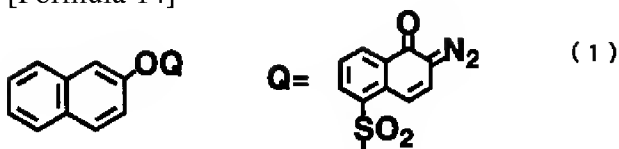


[0081]Synthetic example 5 7.21 g (0.05 mol) of 2-naphthol and 13.43 g (0.05 mol) of 5-naphthoquinone diazide sulfonyl acid chlorides were dissolved in 450 g of 1,4-dioxane under the synthetic dry nitrogen air current of a quinone diazide compound (1), and it was made the room temperature. The quinone diazide compound (1) was obtained like the

synthetic example 5 using 5.06 g of triethylamine mixed with 50 g of 1,4-dioxane here.

[0082]

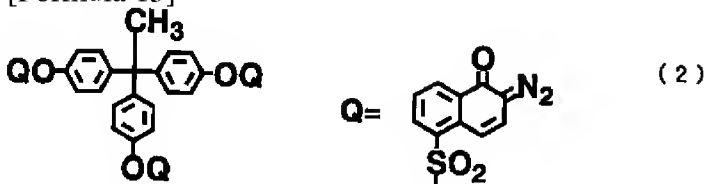
[Formula 14]



[0083]the synthetic example 6 -- the bottom of the synthetic dry nitrogen air current of a quinone diazide compound (2), and TrisP-HAP (a trade name.) The Honshu Chemical Industry Co., Ltd. make, and 15.31 g (0.05 mol) and 40.28 g (0.15 mol) of 5-naphthoquinone diazide sulfonyl acid chlorides were dissolved in 450 g of 1,4-dioxane, and it was made the room temperature. The quinone diazide compound (2) was obtained like the synthetic example 5 using 15.18 g of triethylamine mixed with 50 g of 1,4-dioxane here.

[0084]

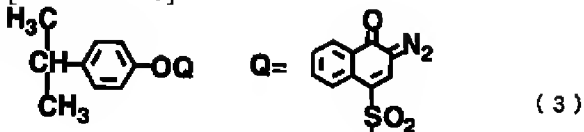
[Formula 15]



[0085]Synthetic example 7 The 4-isopropyl phenols 6.81g (0.05 mol) and 13.43 g (0.05 mol) of 5-naphthoquinone diazide sulfonyl acid chlorides were dissolved in 450 g of 1,4-dioxane under the synthetic dry nitrogen air current of a quinone diazide compound (3), and it was made the room temperature. The quinone diazide compound (3) was obtained using ** using 5.06 g of triethylamine mixed with 50 g of 1,4-dioxane here like the synthetic example 5.

[0086]

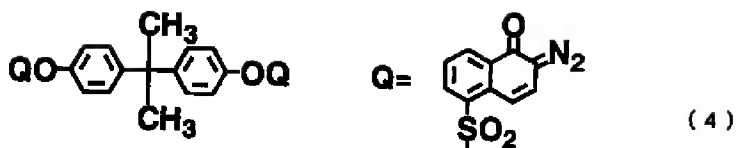
[Formula 16]



[0087]Synthetic example 8 The bottom of the synthetic dry nitrogen air current of a quinone diazide compound (4), bisphenol A 11.41 g (0.05 mol) and 26.86 g (0.1 mol) of 5-naphthoquinone diazide sulfonyl acid chlorides were dissolved in 450 g of 1,4-dioxane, and it was made the room temperature. The quinone diazide compound (4) was obtained like the synthetic example 8 using 10.12 g of triethylamine mixed with 50 g of 1,4-dioxane here.

[0088]

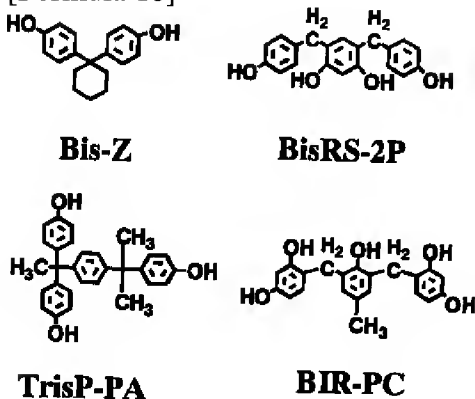
[Formula 17]



[0089]The compound which similarly has the phenolic hydroxyl group used for each example and a comparative example was shown below.

[0090]

[Formula 18]



[0091]The 4,4'-diaminodiphenyl ether 4.1g (0.0205 mol) and 1.24 g (0.005 mol) of 1,3-bis(3-aminopropyl)tetramethyl disiloxane were dissolved in 50 g of N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) under the example 1 dry nitrogen air current. here -- 21.4 g (0.03 mol) of hydroxy group content acid anhydrides (a) -- NMP14g -- in addition, it was made to react at 20 ** for 1 hour, and, subsequently was made to react at 50 ** for 4 hours Then, the solution which diluted 7.14 g (0.06 mol) of N,N-dimethyl HORUMUAMIDOJI methyl acetals with NMP5g was dropped over 10 minutes. It stirred at 50 ** after dropping for 3 hours.

[0092]2 g of naphthoquinonediazide compounds (1) shown in the obtained solution 40.0g above, With Bis-Z (a trade name, the Honshu Chemical Industry Co., Ltd. make) 1g and a particle diameter of 5 nm "OPUTO rake TR-502" (trade name, made in Catalyst Chemical Industry) 26g was added as a compound which has a phenolic hydroxyl group, and the varnish A of the positive type photosensitive resin composition was obtained. The obtained varnish was used, as mentioned above, on the silicon wafer and the glass substrate, the positive type photosensitive resin film was produced, it exposed, negatives were developed, it heat-hardened, and the transmissivity and the refractive index of the photosensitivity of a varnish and a hardening layer were evaluated.

[0093]As 13.6 g (0.0225 mol) of diamine (b) obtained in the synthetic example 2 under the example 2 dry nitrogen air current, and end encapsulant, 0.29 g (0.0025 mol) of 4-ethynylaniline (trade name--APAC, Fuji Photo Film Co., Ltd. make) was dissolved in 50 g of N-methyl-2-pyrrolidone (NMP). 17.5 g (0.025 mol) of hydroxy group content acid anhydrides (a) were added here with 30 g of pyridine, and it was made to react at 60 ** for 6 hours. The solution was fed into the water 2l after ending reaction, and precipitate of a polymer solid was collected by filtration. The polymer solid was dried with an 80 ** vacuum dryer for 20 hours.

[0094]Thus, 2 g of naphthoquinonediazide compounds (2) which measured the solid 10g

of the obtained polymer and were shown above, A phenolic hydroxyl group as a compound which it has BisRS-2P(trade name, Honshu Chemical Industry Co., Ltd. make) 2g and 1 g of vinyltrimetoxysilane, "OPUTO rake TR-502" (trade name, made in Catalyst Chemical Industry) 50g with a particle diameter of 5 nm was dissolved in 30 g of gamma butyrolactones, and the varnish B of the positive type photosensitive resin composition was obtained. The obtained varnish was used, as mentioned above, on the silicon wafer and the glass substrate, the positive type photosensitive resin film was produced, it exposed, negatives were developed, it heat-hardened, and the transmissivity and the refractive index of the photosensitivity of a varnish and a heat-resistant-resin film were evaluated.

[0095]the diamine compound (c) obtained in the synthetic example 3 under the example 3 dry nitrogen air current -- 1.24 g (0.005 mol) of [20.78] (0.055 mol), 1, and 3-bis(3-aminopropyl)tetramethyl disiloxane was dissolved in NMP50g. here -- the 3,3',4,4'-diphenyl ether tetracarboxylic anhydride 13.95g (0.045 mol) -- NMP21g -- in addition, it was made to react at 20 °C for 1 hour, and, subsequently was made to react at 50 °C for 2 hours The solution which diluted 14.7 g (0.1 mol) of N,N-dimethyl HORUMUAMIDOJI ethyl acetals with NMP5g was dropped over 10 minutes after 2-hour stirring at 50 °C. It stirred at 50 °C after dropping for 3 hours.

[0096]1.6 g of naphthoquinonediazide compounds (3) shown in the obtained solution 30g above, With TrisP-PA (a trade name, the Honshu Chemical Industry Co., Ltd. make) 0.8g and a particle diameter of 10 nm "OPUTO rake TR-505" (trade name, made in Catalyst Chemical Industry) 85g was dissolved as a compound which has a phenolic hydroxyl group, and the varnish C of the positive type photosensitive resin composition was obtained. The obtained varnish was used, as mentioned above, on the silicon wafer and the glass substrate, the positive type photosensitive resin film was produced, it exposed, negatives were developed, it heat-hardened, and the transmissivity and the refractive index of the photosensitivity of a varnish and a heat-resistant-resin film were evaluated.

[0097]6.08 g (0.025 mol) of diamine compounds (d) and the 4,4'-diaminodiphenyl ether 4.21g (0.021 mol) which were obtained in the synthetic example 4 under the example 4 dry nitrogen air current, 0.806 g (0.00325 mol) of 1,3-bis(3-aminopropyl)tetramethyl disiloxane was dissolved in NMP70g. 24.99 g (0.035 mol) of hydroxyl content acid anhydrides (a) and the 3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic acid 2 anhydride 4.41g (0.015 mol) were added with NMP25g at the room temperature, and it stirred at 50 °C after that with the room temperature as it is for 2 hours for 1 hour. Subsequently, the solution which diluted the glycidyl methyl ether 17.6g (0.2 mol) with NMP10g was added, and it stirred at 70 °C for 6 hours.

[0098]2.5 g of naphthoquinonediazide compounds (4) shown in this polymer solution 40g above, With BIR-PC (a trade name, the Asahi Yukizai Kogyo Co., Ltd. make) 2g and a particle diameter of 8 nm "OPUTO rake TR-503" (trade name, made in Catalyst Chemical Industry) 150g was dissolved as a compound which has a phenolic hydroxyl group, and the varnish D of the positive type photosensitive resin composition was obtained. The obtained varnish was used, as mentioned above, on the silicon wafer and the glass substrate, the positive type photosensitive resin film was produced, it exposed, negatives were developed, it heat-hardened, and the transmissivity and the refractive index of the photosensitivity of a varnish and a heat-resistant-resin film were evaluated.

[0099]16.93 g (0.04625 mol) of 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane

under an example 5 dry nitrogen air current 50 g of N-methyl-2-pyrrolidone (NMP), It was made to dissolve in the glycidyl methyl ether 26.4g (0.3 mol), and the temperature of the solution was cooled to -15 **. The solution made to dissolve 7.38 g (0.025 mol) of dichloride diphenyl etherdicarboxylate and 5.08 g (0.025 mol) of dichloride isophthalate in 25 g of gamma butyrolactones here was dropped so that an internal temperature might not exceed 0 **. Stirring was continued at 6 hours - 15 ** after the end of dropping.

[0100]After ending reaction, the solution was fed into the water 3l and white precipitate was collected. After collecting these precipitate by filtration and washing it 3 times with water, it dried with an 80 ** vacuum dryer for 20 hours.

[0101]Thus, 2 g of naphthoquinonediazide compounds (2) shown in 10 g of obtained polymer powder above, With Bis-Z (a trade name, the Honshu Chemical Industry Co., Ltd. make) 1g and a particle diameter of 5 nm "OPUTO rake TR-504" (trade name, made in Catalyst Chemical Industry) 250g was dissolved in NMP30g, and the varnish E of the positive type photosensitive resin composition was obtained. The obtained varnish was used, as mentioned above, on the silicon wafer and the glass substrate, the positive type photosensitive resin film was produced, it exposed, negatives were developed, it heat-hardened, and the transmissivity and the refractive index of the photosensitivity of a varnish and a heat-resistant-resin film were evaluated.

[0102]As 13.6 g (0.0225 mol) of diamine (b) obtained in the synthetic example 2 under the example 6 dry nitrogen air current, and end encapsulant, 0.44 g (0.0025 mol) of 4-(3-aminophenyl)-2-methyl-3-butyn-2-ols (trade name: M-APACB, Fuji Photo Film Co., Ltd. make) were dissolved in 50 g of N-methyl-2-pyrrolidone (NMP). 17.5 g (0.025 mol) of hydroxy group content acid anhydrides (a) were added here with 30 g of pyridine, and it was made to react at 60 ** for 6 hours. The solution was fed into the water 2l after ending reaction, and precipitate of a polymer solid was collected by filtration. The polymer solid was dried with an 80 ** vacuum dryer for 20 hours.

[0103]Thus, 2 g of naphthoquinonediazide compounds (2) which measured the solid 10g of the obtained polymer and were shown above, A phenolic hydroxyl group as a compound which it has BIR-PC (a trade name, the Asahi Yukizai Kogyo Co., Ltd. make) 2g and 1 g of vinyltrimetoxysilane, "OPUTO rake TR-504" (trade name, made in Catalyst Chemical Industry) 100.0g with a particle diameter of 5 nm was dissolved in 30 g of gamma butyrolactones, and the varnish F of the positive type photosensitive resin composition was obtained. The obtained varnish was used, as mentioned above, on the silicon wafer and the glass substrate, the positive type photosensitive resin film was produced, it exposed, negatives were developed, it heat-hardened, and the transmissivity and the refractive index of the photosensitivity of a varnish and a heat-resistant-resin film were evaluated.

[0104]In example 7 Example 2, using the varnish B of the obtained positive type photosensitive resin composition as mentioned above, The photosensitive-polyimide-precursors film was produced, exposed and developed on the silicon wafer and the glass substrate, in the unexposed part, ultraviolet-rays full wave length exposure was performed, it heat-hardened after that, and dose 300 mJ/cm² (365-nm conversion) estimated the transmissivity and the refractive index of the photosensitivity of a varnish, and a heat-resistant-resin film.

[0105]In example 8 Example 6, using the varnish F of the obtained positive type photosensitive resin composition as mentioned above, The positive type photosensitive

resin film was produced, exposed and developed on the silicon wafer and the glass substrate, in the unexposed part, ultraviolet-rays full wave length exposure was performed, it heat-hardened after that, and dose 2000 mJ/cm² (365-nm conversion) estimated the transmissivity and the refractive index of the photosensitivity of a varnish, and a heat-resistant-resin film.

[0106]Changing the addition with a particle diameter of 5 nm of example 9 Example 2 of "OPUTO rake TR-502" (a trade name, made in Catalyst Chemical Industry) into 300 g from 50g, others were performed like Example 2 and obtained the varnish G of the positive type photosensitive resin composition. The obtained varnish was used, as mentioned above, on the silicon wafer and the glass substrate, the positive type photosensitive resin film was produced, it exposed, negatives were developed, it heat-hardened, and the transmissivity and the refractive index of the photosensitivity of a varnish and a heat-resistant-resin film were evaluated.

[0107]Changing the addition with a particle diameter of 5 nm of example 10 Example 2 of "OPUTO rake TR-502" (a trade name, made in Catalyst Chemical Industry) into 10 g from 50g, others were performed like Example 2 and obtained the varnish H of the positive type photosensitive resin composition. The obtained varnish was used, as mentioned above, on the silicon wafer and the glass substrate, the positive type photosensitive resin film was produced, it exposed, negatives were developed, it heat-hardened, and the transmissivity and the refractive index of the photosensitivity of a varnish and a heat-resistant-resin film were evaluated.

[0108]Changing "OPUTO rake TR-502" (a trade name, made in Catalyst Chemical Industry) into the zirconium oxide particle (Made by Kojundo Chemical Laboratory) with a particle diameter of 5 nm, others were performed like Example 1 and obtained the varnish M of the positive type photosensitive resin composition. [with a particle diameter of 5 nm of example 11 Example 1] The obtained varnish was used, as mentioned above, on the silicon wafer and the glass substrate, the positive type photosensitive resin film was produced, it exposed, negatives were developed, it heat-hardened, and the transmissivity and the refractive index of the photosensitivity of a varnish and a heat-resistant-resin film were evaluated.

[0109]"OPUTO rake TR-505" (a trade name.) [with a particle diameter of 10 nm of example 12 Example 3] Changing made in Catalyst Chemical Industry into oxidation tin oxidation zirconium composite particle sol (made in Catalyst Chemical Industry) with a particle diameter of 25 nm, others were performed like Example 3 and obtained the varnish N of the positive type photosensitive resin composition. The obtained varnish was used, as mentioned above, on the silicon wafer and the glass substrate, the positive type photosensitive resin film was produced, it exposed, negatives were developed, it heat-hardened, and the transmissivity and the refractive index of the photosensitivity of a varnish and a heat-resistant-resin film were evaluated.

[0110]Changing "OPUTO rake TR-502" (a trade name, made in Catalyst Chemical Industry) into aluminum oxide titanium oxide composite particle sol with a particle diameter of 15 nm, others were performed like Example 2 and obtained the varnish P of the positive type photosensitive resin composition. [with a particle diameter of 5 nm of example 13 Example 2] The obtained varnish was used, as mentioned above, on the silicon wafer and the glass substrate, the positive type photosensitive resin film was produced, it exposed, negatives were developed, it heat-hardened, and the transmissivity

and the refractive index of the photosensitivity of a varnish and a heat-resistant-resin film were evaluated.

[0111] 16.93 g of 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane of example 14 Example 5 is changed into 18.3 g (0.05 mol), Changing "OPUTO rake TR-504" (a trade name, made in Catalyst Chemical Industry) into the tin-oxide particle (Made by Kojundo Chemical Laboratory) with a particle diameter of 10 nm furthermore, others were performed like Example 5 and obtained the varnish Q of the positive type photosensitive resin composition. [with a particle diameter of 5 nm] The obtained varnish was used, as mentioned above, on the silicon wafer and the glass substrate, the positive type photosensitive resin film was produced, it exposed, negatives were developed, it heat-hardened, and the transmissivity and the refractive index of the photosensitivity of a varnish and a heat-resistant-resin film were evaluated.

[0112] The bottom of an example 15 dry nitrogen air current, 57 g (0.6 mol) of metacresol, The Parakou resol 38g (0.4 mol), the 37-% of the weight formaldehyde solution 75.5g (0.93 mol of formaldehyde), The polycondensation reaction was performed for 4 hours, dipping into an oil bath and refluxing reaction mixture, after teaching the oxalic acid dihydrate 0.63g (0.005 mol) and 264 g of methyl isobutyl ketone. Then, temperature up of the temperature of an oil bath was carried out over 3 hours, after that, the pressure in a flask was decompressed to 30 - 50mmHg, volatile matter content was removed, the resin which is dissolving was cooled to the room temperature, and the polymer solid 85g of novolak resin of alkali solubility was obtained.

[0113] Thus, 2 g of naphthoquinonediazide compounds (2) which measured the obtained novolak resin 10g and were shown above, A phenolic hydroxyl group as a compound which it has BisRS-2P(trade name, Honshu Chemical Industry Co., Ltd. make) 2g and 1 g of vinyltrimetoxysilane, "OPUTO rake TR-502" (trade name, made in Catalyst Chemical Industry) 50g with a particle diameter of 5 nm was dissolved in 30 g of gamma butyrolactones, and the varnish R of the positive type photosensitive resin composition was obtained. The obtained varnish was used, as mentioned above, on the silicon wafer and the glass substrate, the positive type photosensitive resin film was produced, it exposed, negatives were developed, it heat-hardened, and the transmissivity and the refractive index of the photosensitivity of a varnish and a heat-resistant-resin film were evaluated.

[0114] The bottom of an example 16 dry nitrogen air current, 5 g of 2 and 2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile), Teach 200 g of propylene glycol monomethyl ETHERU acetate, 25 g of Paller hydroxy-alpha-methylstyrene, the acrylic acid 40g, and 30 g of tricyclo [5.2.1.0^{2,6}] decane-8-yl acrylate, it was made to dissolve, and the stirring reaction was carried out at 70 °C for 4 hours. The alkali solubility radical polymerization polymer solution was thrown into 1000 g of hexane after ending reaction, and precipitate of a polymer solid was collected by filtration. The polymer solid was dried with an 80 °C vacuum dryer for 20 hours.

[0115] Thus, 2 g of naphthoquinonediazide compounds (1) which measured the solid 10g of the obtained polymer and were shown above, With Bis-Z (a trade name, the Honshu Chemical Industry Co., Ltd. make) 1g and a particle diameter of 10 nm "OPUTO rake TR-505" (trade name, made in Catalyst Chemical Industry) 47g was added as a compound which has a phenolic hydroxyl group, and the varnish S of the positive type photosensitive resin composition was obtained. The obtained varnish was used, as

mentioned above, on the silicon wafer and the glass substrate, the positive type photosensitive resin film was produced, it exposed, negatives were developed, it heat-hardened, and the transmissivity and the refractive index of the photosensitivity of a varnish and a hardening layer were evaluated.

[0116]"OPUTO rake TR-502" (a trade name, made in Catalyst Chemical Industry) was not used, and also it carried out like Example 1, and the varnish I of the positive type photosensitive resin composition was obtained. [with a particle diameter of 5 nm of comparative example 1 Example 1] The obtained varnish was used, as mentioned above, on the silicon wafer and the glass substrate, the positive type photosensitive resin film was produced, it exposed, negatives were developed, it heat-hardened, and the transmissivity and the refractive index of the photosensitivity of a varnish and a heat-resistant-resin film were evaluated.

[0117]Changing "OPUTO rake TR-502" (a trade name, made in Catalyst Chemical Industry) into "OPUTO rake TR-506" (a trade name, made in Catalyst Chemical Industry), others were performed like Example 2 and obtained the varnish J of the positive type photosensitive resin composition. [with a particle diameter of 5 nm of comparative example 2 Example 2] [with a particle diameter of 60 nm] The obtained varnish was used, as mentioned above, on the silicon wafer and the glass substrate, the positive type photosensitive resin film was produced, it exposed, negatives were developed, it heat-hardened, and the transmissivity and the refractive index of the photosensitivity of a varnish and a heat-resistant-resin film were evaluated.

[0118]Changing "OPUTO rake TR-505" (a trade name, made in Catalyst Chemical Industry) into "OPUTO rake TR-509" (a trade name, made in Catalyst Chemical Industry), others were performed like Example 3 and obtained the varnish K of the positive type photosensitive resin composition. [with a particle diameter of 10 nm of comparative example 3 Example 3] [with a particle diameter of 35 nm] The obtained varnish was used, as mentioned above, on the silicon wafer and the glass substrate, the positive type photosensitive resin film was produced, it exposed, negatives were developed, it heat-hardened, and the transmissivity and the refractive index of the photosensitivity of a varnish and a heat-resistant-resin film were evaluated.

[0119]16.93 g of 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane of comparative example 4 Example 5 is changed into 18.3 g (0.05 mol), "OPUTO rake TR-504" (a trade name, made in Catalyst Chemical Industry) was not used, and also it carried out like Example 5, and the varnish L of the positive type photosensitive resin composition was obtained. [with a particle diameter of 5 nm] The obtained varnish was used, as mentioned above, on the silicon wafer and the glass substrate, the positive type photosensitive resin film was produced, it exposed, negatives were developed, it heat-hardened, and the transmissivity and the refractive index of the photosensitivity of a varnish and a heat-resistant-resin film were evaluated.

[0120]The evaluation result of Examples 1-16 and the comparative examples 1-4 was shown in Table 1.

[0121]

[Table 1]

表 1

	ワニス	無機粒子			現像後の 紫外線照射量 (mJ/cm ²)	評価結果			
		無機粒子の種類	粒子径 (nm)	導入割合 (重量部)		屈折率	透過率 (%)		感光性 の有無
							400nm	500nm	
実施例 1	A	オブトリクTR-502	5	50	未照射	1.687	50	85	有り
実施例 2	B	オブトリクTR-502	5	100	未照射	1.68	73	92	有り
実施例 3	C	オブトリクTR-505	10	200	未照射	1.75	75	92	有り
実施例 4	D	オブトリクTR-503	8	300	未照射	1.805	75	89	有り
実施例 5	E	オブトリクTR-504	5	500	未照射	1.73	80	95	有り
実施例 6	F	オブトリクTR-504	5	200	未照射	1.751	70	94	有り
実施例 7	B	オブトリクTR-502	5	100	300	1.686	80	98	有り
実施例 8	F	オブトリクTR-504	5	200	2000	1.731	88	98	有り
実施例 9	G	オブトリクTR-502	5	600	未照射	1.732	75	95	有り
実施例 10	H	オブトリクTR-502	5	20	未照射	1.682	70	89	有り
実施例 11	M	酸化ジルコニウム粒子	5	300	未照射	1.791	70	85	有り
実施例 12	N	酸化スズ-酸化ジルコニウム複合粒子	25	100	未照射	1.728	80	95	有り
実施例 13	P	酸化アルミ-酸化チタン複合粒子	15	500	1000	1.705	89	98	有り
実施例 14	Q	酸化スズ粒子	10	300	未照射	1.721	75	85	有り
実施例 15	R	オブトリクTR-502	5	100	未照射	1.68	85	95	有り
実施例 16	S	オブトリクTR-505	10	200	未照射	1.71	90	95	有り
比較例 1	I	なし	0	0	未照射	1.651	45	69	有り
比較例 2	J	オブトリクTR-506	60	100	未照射	1.652	53	75	無し
比較例 3	K	オブトリクTR-509	35	200	未照射	1.645	63	83	無し
比較例 4	L	なし	0	0	未照射	1.64	56	79	有り

[0122]

[Effect of the Invention] According to this invention, negatives can be developed by an alkaline aqueous solution and the photosensitive resin composition of the positive type which was excellent in transparency and a refractive index can be obtained.

[Translation done.]

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. ***** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1](a) Alkali solubility polymer and a compound which has the (b) phenolic hydroxyl group, (c) A positive type photosensitive resin composition containing an inorganic particle with a particle diameter of 1 to 30 nm chosen from an esterified

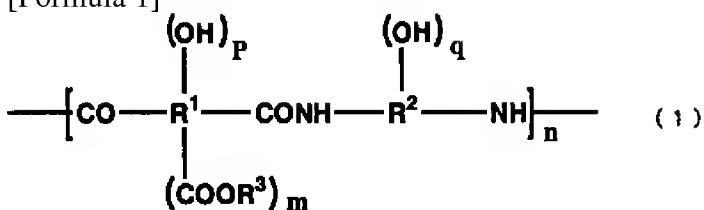
quinone diazide compound, the (d) aluminium compound and a silicon compound, a tin compound, a titanium compound, and a zirconium compound at least one sort.

[Claim 2](a) The positive type photosensitive resin composition according to claim 1, wherein ingredients are novolak resin and/or resole resin.

[Claim 3](a) An ingredient, The positive type photosensitive resin composition according to claim 1 being homopolymer polymer of a radical polymerization nature monomer which has a phenolic hydroxyl group or a carboxyl group, and/or copolymer polymer of this radical polymerization nature monomer and other other radical polymerization nature monomers.

[Claim 4](a) The positive type photosensitive resin composition according to claim 1, wherein an ingredient is polymer which uses as the main ingredients a structural unit expressed with a general formula (1).

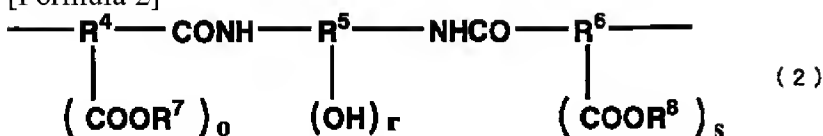
[Formula 1]



(An organic group of 6 values and R^3 show an organic group to hydrogen or the carbon numbers 1-20 from divalent [in which an organic group of divalent / in which $\text{R}^{1in formula}$ has at least two or more carbon atoms / 8 values, and R^2 have at least two or more carbon atoms].) n shows integers from 10 to 100000, and, as for m , integers from 0 to 2, p , and q show integers from 0 to 4. However, it is $p+q>0$.

[Claim 5]The positive type photosensitive resin composition according to claim 4, wherein $\text{R}^1(\text{COOR}^3)_m(\text{OH})_p$ of a general formula (1) is expressed with a general formula (2).

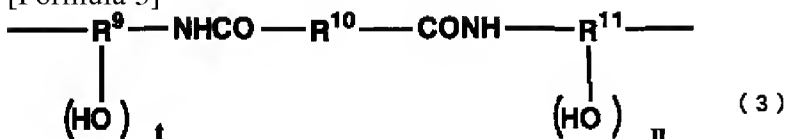
[Formula 2]



(R^4 and R^6 show the organic group of divalent [which is chosen from the carbon numbers 2-20] - tetravalence, R^5 shows the organic group of trivalent [with the hydroxyl group chosen from the carbon numbers 3-20] - 6 values, and R^7 and R^8 show the organic group to hydrogen and/or the carbon numbers 1-20.) o and s show the integers from 0 to 2, and r shows the integer to 1-4.

[Claim 6]The positive type photosensitive resin composition according to claim 4, wherein $\text{R}^2(\text{OH})_q$ of a general formula (1) is expressed with a general formula (3).

[Formula 3]

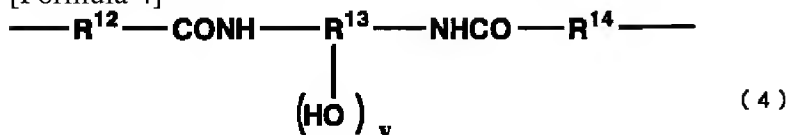


(R^9 and R^{11} show the organic group of trivalent [with the hydroxyl group chosen from

the carbon numbers 2-20] - tetravalence, and R^{10} shows the divalent organic group chosen from the carbon numbers 2-30.) t and u show the integer of 1 or 2.

[Claim 7]The positive type photosensitive resin composition according to claim 4, wherein $R^2(OH)_q$ of a general formula (1) is expressed with a general formula (4).

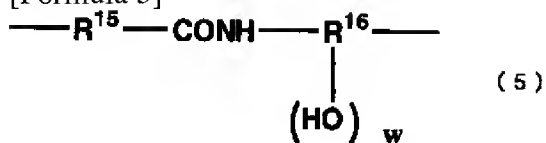
[Formula 4]



(R^{12} and R^{14} show the divalent organic group to the carbon numbers 2-20, and R^{13} shows the organic group of trivalent [with the hydroxyl group chosen from the carbon numbers 3-20] - 6 values.) v shows the integer to 1-4.

[Claim 8]The positive type photosensitive resin composition according to claim 4, wherein $R^2(OH)_q$ of a general formula (1) is expressed with a general formula (5).

[Formula 5]



(R^{15} shows the divalent organic group chosen from the carbon numbers 2-20, and R^{16} shows the organic group of trivalent [with the hydroxyl group chosen from the carbon numbers 3-20] - 6 values.) w shows the integer to 1-4.

[Claim 9]A relief pattern of heat resistant resin heated and formed after irradiating the positive type photosensitive resin composition according to claim 1 with ultraviolet rays.

[Claim 10]An optical element which has the positive type photosensitive resin composition according to claim 1.